Über Bildungsformen des Calciumoxalates.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Julia Marti

von Rapperswil (Kt. Bern)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Über Bildungsformen des Calciumoxalates.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Julia Marti

von Rapperswil (Kt. Bern)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930.

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter* angenommen.

Bern, den 3. Juni 1930.

Der Dekan:
Prof. Dr. *E. Fischer*.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Quintus.

MEINEN LIEBEN ELTERN

An dieser Stelle möchte ich in erster Linie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *V. Kohlschütter*, meinen wärmsten Dank aussprechen für die vielen Anregungen und Ratschläge und den gütigen Beistand, den er mir bei der Ausführung meiner Arbeit hat zuteil werden lassen.

Über Bildungsformen des Calciumoxalats.

I. Problemstellung und Untersuchungsmethode.

Im Bereich rein chemischer Stoffbildung ist es eine geläufige Erfahrung, dass ein und derselbe Stoff nicht nur in mehreren festen Phasen mit unterschiedlicher Gitterordnung, sondern auch die einzelne derartige Modifikation je nach der Entstehungsweise in sehr verschiedenen Formen auftreten kann. Jede dieser Formen wird nur durch den betreffenden Bildungsprozess erzeugt; d. h. die „Bildungsformen" verdanken ihre Eigenart und Beschaffenheit dem Zusammenwirken aller der chemischen und physikalischen Verhältnisse, die im Bildungsvorgang kombiniert sind. Trotz einer grossen Zahl wirksamer Faktoren, die hierbei vielfach zu berücksichtigen ist, pflegen die Bildungsformen unter den Bedingungen, die mit einer bestimmten Reaktion gegeben sind, auffallend reproduzierbar zu sein, während sie doch zugleich empfindlich auf Änderungen einzelner Umstände reagieren. Eine solche genetische Form zeigt daher eine gewisse Variationsbreite, geht aber im allgemeinen nicht stetig in einen anderen Typ über, sondern stellt

etwas Individuelles und für sich Bestehendes dar. Infolgedessen erscheint der Bildungsvorgang, der sie veranlasst, gewissermassen als eine spezifische Einheit funktionell verbundener physikalischer und chemischer Momente, die Bildungsform selbst als ein Abdruck dieser Einheit.

Im Laufe des letzten Jahrzehntes sind zahlreiche Einzelfälle dieser Erscheinung analysiert und auf bestimmte Grundlagen zurückgeführt worden; sie dienten zugleich als Beispiele, aus denen allgemeine Anhaltspunkte über die vor allem massgebenden Umstände und die Art ihres Zusammenwirkens ersichtlich wurden[1]).

Bei diesen Untersuchungen hat sich eine gewisse Einteilung der Bildungsformen ergeben. Man kann es zu tun haben 1) mit Körpern, deren Besonderheit lediglich auf einem bestimmten Habitus von Einzelkrystallen beruht; 2) mit dispersen Körpern von bestimmter Art der Aufteilung einer Masse, die sich in Grösse und Form der Teilchen und ihrer Zusammenfassung ausdrückt; 3) mit „Somatoiden"[2]), d. h. Gebilden, die durch individuelle Abgrenzung und innere Gliederung zu etwas Selbständigem gestempelt werden und nicht einfach als Produkte einer gestörten Krystallisation oder Verkümmerungen von Krystallen gelten können, sondern als das Ergebnis einer „organisierten" Stoffbildung erscheinen; 4) mit krystallinen Aggregationen, die entweder mehr zustandshaft in grösserer Häufung oder als individuell ausgebildete Gestalten eine typische Form begründen.

Bei der Erforschung des Gegenstandes hat man sich aus guten Gründen hauptsächlich an einfaches anorganisches Material gehalten, denn für die Entstehung von Bildungsformen ist eben das Ineinandergreifen von physikalischen und chemischen Wirkungen besonders charakteristisch, und die letzteren sind schwer zu übersehen, sobald die Natur einer Substanz mannigfaltigere Reaktionsmöglichkeiten, die zu ihr hinführen oder von ihr ausgehen, zu berücksichtigen gebietet.

Jene anorganischen Studienobjekte haben vielfach schon an und für sich unter präparativen oder technischen Gesichtspunkten ein spezielles Interesse, sie wurden aber von Anfang an auch als Veranschaulichung von morphologischen Möglichkeiten überhaupt und damit sogar als Modelle für biologische Verhältnisse betrachtet. Denn die Stoffbildung in der organischen Welt beruht, besonders soweit sie zugleich Stoffgestaltung ist, ganz und gar auf genetischer Grundlage im oben bezeichneten Sinne, und man kommt nicht von dem Versuche los, das Verständnis für sie in Gesetzmässigkeiten des Anorganischen zu suchen. Dabei darf man auf den Umstand, dass die anorganischen Körper rein äusserlich vielfach an organische Bildungen erinnern, allerdings nicht allzuviel Gewicht legen; aber bedeutungsvoll ist, dass für beide zweifellos tieferliegende gemeinsame Züge in den Bildungsweisen und Eigenschaften gefunden werden[3]).

[1]) Vgl. Arbeiten von *V. Kohlschütter* und Mitarbeitern in A., Z. El. Ch., Helv., Koll. Z. und Beihefte etc. seit 1912. — Ausserdem Jahrb. d. Phil. Fak. II d. Univ. Bern, Bd. I—VIII. [2]) *Kohlschütter, Egg, Bobtelsky*, Helv. **8**, 457 (1925).

[3]) *Kohlschütter*, Koll. Z. **50**, 1 (1930).

Im Organischen ist ja das Auftreten desselben Stoffes in verschiedenen Bildungsformen eine ganz geläufige Tatsache, wenn man die speziellen biologischen Verhältnisse ausser Betracht lässt und nur an die Verschiedenheiten gleicher Stoffarten aus verschiedenen Quellen denkt, etwa an die Cellulose oder die Stärke, deren Herkunft aus bestimmten Pflanzen mit Sicherheit erkennbar ist, und vieles andere. Davon, dass typisch geformte Zellinhaltsstoffe, wie die Stärkekörner, nur von lebenden Bestandteilen der Zelle gebildet werden können, darf wohl in der hier vorgenommenen physikalisch-chemischen Abstraktion, die eine bestimmte Pflanze eben nur als ein spezielles physikalisch-chemisches System nimmt, abgesehen werden. Bei solcher Betrachtungsweise gehören dann aber noch unzweideutiger gewisse anorganische Ausscheidungen in Organismen hierher, etwa Calciumcarbonat-Somatoide im tierischen Organismus und die Kalksalze in Pflanzenzellen, deren spezielle Ausbildungsart für die anatomische Betrachtung seit langem eine Rolle spielt; unter letzteren wieder stehen z. B. Exkrete von Calciumoxalat mit an erster Stelle.

2. Gerade das Auftreten von Calciumoxalat hat immer Interesse gefunden, weil es sich bei ihm um die Bildung eines schwer löslichen Salzes aus einfachen Ionen handelt, seine Form jedoch in auffälliger Beziehung nicht nur zu bestimmten Organen, sondern auch zu der Art der Pflanze steht, in der es entsteht, so dass, wenn einmal diese Bildungsformen in ihrer genetischen Bedingtheit verstanden werden, Rückschlüsse aus der Form auf die im speziellen Falle herrschenden physiologischen Bedingungen möglich sein sollten.

Wir hielten daher den Versuch für lohnend, die Abhängigkeit der Formbildung des Calciumoxalats von übersehbaren physikalisch-chemischen Bedingungen etwas näher zu studieren und die beobachtbaren Formen unter solchen Gesichtspunkten zu charakterisieren. Der Fall schien sich auch deswegen für eine Untersuchung zu eignen, weil bei aller Verschiedenartigkeit, die sich im Einzelnen zeigen kann, die Formtypen dieses Salzes an Zahl relativ begrenzt sind. Wir glaubten deswegen an eine verhältnismässig leichte Aufgabe heranzutreten, zumal es uns nicht eigentlich darauf ankam, pflanzliche Oxalatausscheidungen in Grösse und Form nachzuahmen, sondern nur daran lag, Prinzipien der Formung eines Stoffes von der Natur des Calciumoxalats kennen zu lernen, dessen Bildungsprozess rein anorganisch aufgefasst werden kann, aber doch schon in organische Vorgänge eingefügt ist.

3. Die Literatur über die Ausscheidung von Calciumoxalat ist — nicht nur auf botanischer Seite — ziemlich ausgedehnt. Gleichwohl können noch nicht einmal die rein chemischen, geschweige alle physikalisch-chemischen Voraussetzungen als geklärt gelten, die bei der Beurteilung seines Vorkommens in der Pflanze Berücksichtigung verlangen.

Wir haben viele ältere Arbeiten durchgesehen, brauchen aber nur auf die kürzlich erschienene neueste Behandlung des Gegenstandes im Handbuch der Pflanzenanatomie von *Linsbauer* zu verweisen, wo wohl das Wesentliche zusammengestellt ist[1]).

Der allgemeine Tatbestand hinsichtlich der Ausbildungsweise von Oxalatkrystallisationen in Zusammenhang mit der Natur spezieller Pflanzen spiegelt sich etwa in folgenden Äusserungen botanischer Forscher, die wir verschiedenen Quellen entnehmen:

„Die Krystallformen des Caliumoxalats sind charakteristisch für Familie, Gattung, Art.....“

„Zu den spezifischen Eigentümlichkeiten einer Pflanze gehört es, die Oxalatkrystalle so und nicht anders auszuscheiden.....“ (*Dalitzsch*)

„Sie sind ein besonders starr festgehaltenes Kennzeichen vieler Familien.....“ (*Netolitzky*).

„Ausbildung und Auftreten von Calciumoxalat ist ein wichtiges anatomisches Hülfsmittel, das selbst zur mikrochemischen Differentialdiagnose benutzt werden kann.....“ (*Tunmann*).

Die Bearbeitung eines interessanten Spezialfalles (bei Alliumarten) durch *Jaccard* und *Frey*[2]), die erschien, als wir schon mit unserer Untersuchung beschäftigt waren, bestärkte uns in der Auffassung von deren Berechtigung. Sie lenkte auch vermehrt den Blick auf die pflanzlichen Vorkommnisse der Verbindung, obwohl wir von vornherein nicht beabsichtigen konnten, zu den eigentlich botanischen Fragen Stellung zu nehmen.

Immerhin mag im Hinblick auf letztere hier bemerkt werden, dass von den Botanikern kein chemischer Unterschied für die in Pflanzen gebildeten oxalsauren Calciumverbindungen gegenüber künstlich erzeugbaren angenommen wird. (*Netolitzky*, S. 22.) Im allgemeinen hat man es dort auch wohl mit einheitlichen Krystallen zu tun und nicht mit solchen, die, wie z. B. das in tierischen Organismen auftretende Calciumcarbonathydrat, Fremdstoffe ins Gitter aufnehmen und dadurch ein besonderes Verhalten zeigen[3]). Weiter werden Krystallformen, wie sie an künstlichem Material beobachtet werden, auch an den einheitlichen Individuen in der Pflanze gefunden, und zwar in verhältnismässig einfachen Kombinationen im Gegensatz zu einem mineralischen Vorkommen von Calciumoxalat, dem Whevellit, der mit komplizierten Flächenverhältnissen auftritt. Aggregationsformen dagegen zeigen in der Pflanze anscheinend eine grössere Freiheit und Mannigfaltigkeit der Gestaltung, als dies im allgemeinen bei künstlich unter einfachen Bedingungen hergestellten Präparaten der Fall ist; man wird hier speziell an die „Raphiden“ denken, deren künstliche Bildung noch nicht beobachtet wurde.

4. Calciumoxalat tritt nun nicht nur in einer krystallisierten Phase auf, sondern es existieren mehrere feste Verbindungen. Seine Bildungen differenzieren sich daher erstens nach der chemischen Zusammensetzung, insofern ein Trihydrat und ein Monohydrat bekannt sind, denen von uns noch eine weitere Verbindung mit $2\frac{1}{2}$ H_2O hinzugefügt werden kann. Der chemischen Zusammensetzung

[1]) *Linsbauer*, Hdb. d. Pflanzenanatomie. Bd. III, 1a: Die Kalksalze als Zellinhaltskörper von *F. Netolitzky*. — Calciumoxalat-Monohydrat und Trihydrat von *A. Frey*.

[2]) *P. Jaccard* und *A. Frey*, Krystallhabitus und Ausbildungsformen des Calciumoxalats als Artmerkmal, *Schinz*-Festschrift d. Naturf. Ges. Zürich, **53**, (1928).

[3]) Vgl. *Kohlschütter* und *Egg*, l. c.

parallel geht zweitens die Zugehörigkeit zu verschiedenen Krystallklassen: das Trihydrat ist tetragonal, das Monohydrat monoklin, die neue Form sehr wahrscheinlich triklin. Drittens treten Unterschiede im Habitus der Einzelindividuen einer jeden Krystallklasse auf und schliesslich viertens typische Aggregationsformen bzw. Somatoide.

Die Frage nach den Entstehungsbedingungen der verschiedenen Verbindungen ist daher nicht von derjenigen nach den Ursachen der verschiedenen Ausbildungsweisen zu trennen. Die Betrachtung aller dieser Verschiedenheiten aber kann und muss als eine chemische Angelegenheit gelten, wie das mehrfach in früheren Arbeiten begründet wurde[1]), denn es sprechen sich darin feinere Variationen des inneren und äusseren Chemismus der Festkörperbildung aus. Da die neue Form bisher nicht ganz einheitlich isolierbar war, infolgedessen die Zusammensetzung, die wir gefunden haben, vielleicht nicht ganz sicher ist, unterscheiden wir im folgenden die Calciumoxalatformen, soweit die verschiedenen Verbindungen in Frage kommen, zunächst nach der krystallographischen Zugehörigkeit, zumal diese auf Grund des optischen Verhaltens das wichtigste analytische Erkennungsmittel ist.

Unter den Gesichtspunkten der Zustandslehre und Thermodynamik bleibt das über das tetragonale Tri- und das monokline Monohydrat Bekannte (s. u.) auch nach der Auffindung einer weiteren Modifikation gültig; die Beziehungen der Gesamtheit der Formen zueinander aber bedürfen eines erneuten Studiums. Indessen ist die vollständige Klarstellung der Verhältnisse in dieser Richtung für das uns zunächst interessierende Bildungsformproblem nicht von entscheidender Bedeutung, weil dabei andere Faktoren als die Gleichgewichtszustände im Vordergrund stehen.

5. Die Ursachen der Formverschiedenheiten. — Es liesse sich nach dem angeführten Parallelismus der Erscheinungen bei pflanzlichen und künstlichen Produkten daran denken, die Frage, was die Ausbildungsform des Calciumoxalats bestimmt, von den botanischen Erfahrungen aus in Angriff zu nehmen und in ihnen nach den physikalisch-chemischen Bedingungen für das Auftreten der einen oder andern Form zu suchen. Dieser Weg ist aber zur Zeit wohl wenig aussichtsvoll da, soweit wir die Sachlage übersehen, noch nicht einmal eine einheitliche Auffassung darüber besteht, in welchem Gebiete die Ursache der Formverschiedenheiten in der Pflanze liegen mögen.

Netolitzky schliesst die Besprechung des Gegenstandes mit dem Satze: „Letzten Endes entscheidet der Zellkern, welche Krystallform gebildet wird, vielleicht durch Regulierung der Krystallisationsgeschwindigkeit in der Zelle selbst. Dadurch ist natürlich das Problem ebensowenig gelöst, wie überhaupt jene vielen, die sich mit der Erklärung der Zellform und des Zellinhaltes befassen".

Dem gegenüber vertritt *A. Frey*[2]) einen betont physikalisch-chemischen Standpunkt auch für die pflanzlichen Verhältnisse mit der Anschauung, „dass Calciumoxalat sich

[1]) *Kohlschütter*, Z. El. Ch. **33**, 272 (1927). — *Labanukrom*, Kolloidchem. Beihefte **29**, 80 (1929).

[2]) Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **70** (1925). — Ausserdem: Handbuch von *Linsbauer* l. c.

ausscheidet, wo die beiden Ionen zusammentreffen" und „dass die Bildung und Krystallisation desselben nach physikalisch-chemischen Gesetzen vor sich geht, ohne dass das lebende Protoplasma irgendwie eingreift".

In einer verdienstvollen Studie hat *Frey* die phasentheoretischen Beziehungen des Tri- und Monohydrates erörtert und zugleich eine genauere krystallographische Charakteristik der beiden Verbindungen gegeben. Indem er noch einmal ihr schon bekanntes thermodynamisches Stabilitätsverhältnis feststellte und weiterhin gewisse Bedingungen für ihr tatsächliches Entstehen und Bestehen ermittelte, hat er die Untersuchung wenigstens bis an die Stelle herangeführt, wo die uns speziell interessierenden Fragen einsetzen.

Die von der Phasenlehre aus theoretisch zugänglichen Tatsachen über die Calciumoxalatformen lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass unter Bedingungen, wie sie in der Pflanze herrschen, nur eine Form stabil sein kann. Umwandlungserscheinungen und deutliche Löslichkeitsunterschiede setzen ausser Zweifel, dass das monokline Monohydrat gegenüber dem tetragonalen Trihydrat stabil ist. Wir fügen hinzu, dass unter diesen Bedingungen, auf die auch wir unsere Versuche beschränkt haben, die neue trikline Form nach unseren Beobachtungen über ihre Löslichkeit und Umwandlungsmöglichkeiten den beiden anderen gegenüber unbeständig ist.

Nun kann aber nicht nur die tetragonale Form, sondern auch die noch unbeständigere trikline leicht künstlich erhalten werden, und die erstere ist auch in der Pflanze relativ stabil. Ausserdem besteht ein grosser Teil der auffallenden und für verschiedene Pflanzen spezifischen Unterschiede im Charakter der Calciumoxalat-Abscheidungen weniger in dem Auftreten der einen oder anderen Krystallart bzw. Verbindung als in den verschiedenen Ausbildungs- (und Aggregations-)weisen, die jene annehmen, wie das z. B. der von *Jaccard* und *Frey* behandelte Fall der Calciumoxalatformung in Alliumarten zeigt, wo hauptsächlich verschiedene Formen desselben tetragonalen Hydrates das spezifische Artmerkmal bilden. Daher werden die für die tatsächliche Bildung der verschiedenen krystallinen Phasen und ihre Ausbildungsart massgebenden Umstände wichtiger als die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse, denn bekanntlich sagen die Gleichgewichtsbedingungen noch nichts darüber aus, was unter gegebenen Umständen sich wirklich bildet. Die äusseren Entstehungsbedingungen müssen empirisch ermittelt und ebenso muss das, was als das eigentlich Wirksame hinter ihnen steht, herausgeschält werden.

Infolgedessen liegen in diesem Bereich des Empirischen zugleich:

1. der ganze Chemismus der Bildungsvorgänge, 2. die Ursachen der speziellen Ausgestaltung der krystallinen Phasen, der Habitus der Individuen und die Aggregationsart, schliesslich 3. die Veranlassungen, Eigentümlichkeiten und Folgen möglicher Umwandlungen einzelner Formen, also ihre Haltbarkeit.

Für die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Phasen gibt zunächst die Stufenregel den Fingerzeig, dass man im allgemeinen zuerst das Auftreten der unbeständigsten Form erwarten kann, solange wenigstens die Bildungskomponenten in Konzentrationen vor-

handen sind, die die Ausscheidung des leichtest löslichen Produktes ermöglichen. Von den bisher beobachteten Krystallarten wird daher der monoklinen die tetragonale vorausgehen und dieser die trikline. Hiermit ist natürlich nicht gesagt, dass nicht obere Stufen u. U. überschlagen oder so rasch durchlaufen werden, dass faktisch nur die niederen in Erscheinung treten. Indessen bedeutet es, dass über das Auftreten der verschiedenen Formen Faktoren entscheiden, die den Weg der Phasenbildung bestimmen. Solche aber sind zum grossen Teile im molekularchemischen Gebiet zu suchen, das für die Phasentheorie unzugänglich ist. Denn zu ihnen gehören:

1) Die Bildungsreaktion selbst, die formell wohl einfach auf das Schema $Ca^{\cdot\cdot} + Ox'' = CaOx$ gebracht werden kann, aber in Wirklichkeit vielleicht erheblich zu verfeinern ist, — ganz besonders unter den Verhältnissen der Pflanze; 2) die Keimbildung, die, wie *Volmer* dargetan hat, durchaus den Charakter einer chemischen Reaktion besitzt; 3) die Keimwirkungen bzw. das Krystallwachstum, die ebenfalls molekulartheoretisch zu betrachten sind; 4) die Umwandlungsvorgänge der energetisch höheren Krystallarten, die schon aus dem Grunde, dass mit ihnen Änderungen der Zusammensetzung verbunden sind, als chemische Prozesse angesehen werden müssen.

In diesen chemisch-physikalischen Komplex der Phasenbildung sind dann erst die weiteren Bedingungen und Ursachen der besonderen Ausbildungsweisen der einzelnen Krystallarten verflochten, unter denen die der tetragonalen und der monoklinen als derjenigen, die in der Pflanze spezifisch gestaltet vorkommen, vor allem interessieren.

Auf solche Weise ergibt sich eine Verschiebung der Betrachtungsweise, die das Problem der Calciumoxalatabscheidungen wieder mehr zu einem chemischen und als solches, wie wir glauben, fruchtbarer macht als die vorwiegend phasentheoretische Behandlung.

6. Bildungs- und Haltbarkeitsbedingungen der verschiedenen Krystallarten. — Wir gehen hier kurz auf früher hierüber festgestellte Tatsachen ein. Während die monokline Form von 0—100° in beliebig beschaffenen Lösungen auftreten kann, gibt *Frey* für die tetragonale als bildungsbegünstigend an: Niedere Temperatur (0—30°), stärkere Übersättigung an Calciumoxalat und höheren Dampfdruck, d. h. auch in bezug auf andere Stoffe stärkere Verdünnung der Lösung. Diese Bedingungen entsprechen dem, was das schematisch aufstellbare Zustandsdiagramm erwarten lässt, in welchem für den in Betracht kommenden Bereich die Dampftensionskurve des Trihydrats über der des Monohydrats verläuft, ebenso wie die Löslichkeitskurven der triklinen und tetragonalen Form über der der monoklinen liegen. Die Abstände sind bei der geringen Löslichkeit des Monohydrates nicht

gross, aber genügend ausgeprägt; man hat es daher hier sicher mit sehr massgeblichen Faktoren des Ausscheidungsprozesses zu tun.

Wenn man aber im Vertrauen auf die Stufenregel damit rechnet, dass immer zuerst die gegenüber der monoklinen instabileren Formen wirklich auftreten werden, so rückt, wie schon hervorgehoben, die Frage nach den die Haltbarkeit der letzteren oder, umgekehrt ausgedrückt, den ihre Umwandlung fördernden Umständen in den Vordergrund.

Gewisse Haltbarkeitsbedingungen für eine einmal gebildete Form lassen sich nun ebenfalls schon aus den angeführten Beziehungen und Erfahrungen ableiten: Gemäss dem Unterschied der Löslichkeit ist ein Übergang $F_{trikl.} \longrightarrow F_{tetrag.} \longrightarrow F_{monokl.}$ über die Lösung möglich, und man kann voraussehen, dass er durch Einflüsse, die die Löslichkeit vermindern, verzögert, durch solche, die sie erhöhen, beschleunigt wird.

In ersterem Sinne wirkt bereits Abkühlung, entsprechend der relativ steilen Löslichkeitskurve[1]). Die von *Frey* beobachtete Stabilisierung von Trihydrat bei Gegenwart von $Ca^{\cdot\cdot}$ lässt sich dann aus der Herabsetzung der Löslichkeit infolge Beeinflussung des Ionenproduktes $Ca^{\cdot\cdot} \times Ox'' =$ konst., die gleichfalls als beständigkeit-erhöhendes Moment angeführte Vermehrung der Viskosität aus der hierdurch verminderten Lösungsgeschwindigkeit erklären. Umgekehrt kann die Verringerung der Beständigkeit durch $H^{\cdot}$ und Ox'' auf Vergrösserung der Löslichkeit — bei ersterem durch Bildung von OxH', bei letzteren durch die von komplexen $CaOx_2''$-Ionen — zurückgeführt werden.

Der Eingriff chemischer Umstände in die Bildung bestimmter Phasen, der in diesen Wirkungen von gewissen Lösungsgenossen hervortritt, lässt sich somit als Folge von Löslichkeitsbeeinflussungen noch leicht zu den im Zustandsdiagramm dargestellten Gleichgewichtsbedingungen in Beziehung setzen. Fraglich ist aber schon, ob die erfahrungsgemäss eine Ausscheidung von Trihydrat begünstigende Erhöhung von OH' nur auf diesem Wege der Stabilisierung des Produktes durch Verminderung von $H^{\cdot}$ wirkt. Beobachtungen von *H. Pfeiffer*[2]) und eigene Versuche über die Abhängigkeit der Erscheinungen von p_H der Reaktionsflüssigkeiten weisen vielmehr auf feinere Einflüsse in den Bildungsprozessen der Verbindungen selbst hin. Ebenso scheint aus den Bedingungen des Auftretens und aus dem Verhalten der triklinen Form hervorzugehen, dass Entstehung und Haltbarkeit des einmal gebildeten Körpers nicht so unmittelbar in Zusammenhang stehen.

Auch die hartnäckigen Übersättigungserscheinungen, die schon *Kohlrausch* und *Rose* bei Temperaturerniedrigung trotz Anwesenheit genügender Mengen fein verteilter Substanz beobachtet und wir ebenfalls angetroffen haben, sowie die Vermehrung der Löslichkeit von Calciumoxalat in Säuren durch Neutralsalze, die aus frühen Untersuchungen *W. Ostwalds* bekannt und unten zu behandeln ist, deuten chemische Vorgänge in der Lösung an.

Auf die Rolle, die der Übersättigungsgrad als bestimmender Umstand für die Ausscheidung einer Krystallart spielt, ist ebenfalls unten zurückzukommen, denn die hier bestehenden Beziehungen lassen sich kaum so einfach formulieren, wie es *Frey* getan hat, der grössere Übersättigung als Bedingung für die Ausscheidung von Trihydrat hinstellte.

---

[1]) Vgl. *Kohlrausch* und *Rose*, Z. physikal. Ch. **44**, 239 (1903).

[2]) The New Phylologist, **24**, 65 (1925).

Nach allem kann eine angemessene Beschreibung der Bildungsbedingungen nicht gegeben werden ohne eingehende Berücksichtigung der Keimbildung und Keimwirkung sowie der Wachstums- und Umwandlungsvorgänge. Erschöpfend wird sie vollends erst dann werden, wenn man auch eine genaue Vorstellung von dem Mechanismus der chemischen Reaktionen, die jenen zugrunde liegen, oder in sie eingreifen, heranziehen kann, was gegenwärtig noch nicht möglich ist.

7. Formbestimmende Faktoren. — Wenn nun beobachtet wird, dass die verschiedenen Modifikationen ($F_{trikl.}$, $F_{tetrag.}$, $F_{monokl.}$), sobald ihre Entstehung einmal ermöglicht ist, charakteristisch verschiedene Ausbildungsweisen je nach den sonstigen Umständen zeigen können, so lassen sich hierfür in erster Orientierung die folgenden Grundlagen in Betracht ziehen.

1) Massgebend ist zunächst das Verhältnis von Keimbildungs- zu Wachstumsgeschwindigkeit (Ke. G./W. G.), denn es bestimmt die Grösse der Individuen, die in Pflanzenschnitten oder künstlichen Präparaten das erste Merkmal der spezifischen Form gibt. — Ke. G. und W. G. hängen von der Übersättigung und sonstigen Beschaffenheit der Lösung, aus der die Bildung erfolgt, ab, sind aber weitgehend Eigentümlichkeiten der Stoffart, und schon nach den qualitativen Beobachtungen kann mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, dass sie bei den drei Calciumoxalat-Modifikationen beträchtlich verschieden sind und die Reihen ergeben:

Ke.G.	triklin	<	tetragonal	< monoklin
W. G.	„	>	„	> „

Die Temperatur verschiebt diese Grössen verschieden, ändert aber im betrachteten Gebiet kaum die Reihenfolge.

2) Soweit die spezielle Form in einem bestimmten Habitus einheitlicher Krystallindividuen besteht, hat man nach sonstigen Erfahrungen vor allem an den Einfluss zu denken, den molekular gelöste Lösungsgenossen (insbesondere zur Komplexbildung mit einem der Ionen von Calciumoxalat befähigte Substanzen) und die $H^{\cdot}$-Konzentration (p_H) der Lösung auf die relative W. G. einzelner Flächen haben, ebenso an eine Beeinflussung der Keimentwicklung durch Substrate, auf denen sie sich ansetzen.

Bekannte Beispiele für derartige Effekte bietet die Habitusbeeinflussung von Calciumcarbonat durch Alkalisalze, die *Vater* studiert hat, von Natriumchlorid durch Harnstoff u. a., die neuerdings von *Spangenberg* u. a. untersucht wurde, von Alkalijodiden durch eine Glimmerunterlage usw. — Wo eine bestimmte Aggregationsart die Besonderheit der Form ausmacht, kommen neben den genannten Wirkungen namentlich kolloide Lösungsgenossen in Frage, die vielfach besonders dadurch wirken, dass sie eine bestimmte Keimverteilung herbeiführen, aber zugleich das Verhältnis von Ke. G. zu W. G. stark beeinflussen, während sie auf den Habitus (als spezielle Ausbildung von Einzelindividuen gemeint), weniger ausgesprochen zu wirken pflegen.

3) Äussere Momente, wie der für die Krystallisation verfügbare Raum und die unten noch näher zu erörternde örtliche Festlegung

der Bildungsvorgänge, die namentlich da zu berücksichtigen ist, wo eine Form sich in eine andere umwandelt (wie es bei Geltung der Stufenregel sein soll), sind ebenfalls mitbestimmend für die Entwicklungsweise von Individuen und Aggregaten.

Die Auffassung, dass die Monohydratbildung vielfach wirklich über das Trihydrat geht, kann aus im folgenden angeführten Versuchen, ebenso wie aus länger bekannten Beobachtungen gefolgert werden. An späterer Stelle wird auch noch ausführlicher dargelegt, dass gewisse Typen der Oxalatkrystallisation in bestimmten Pflanzenarten, die *Jaccard* und *Frey* anführen, verständlicher werden, wenn man sie nicht als gleichzeitige primäre Ausscheidungen aus Lösung, sondern als Produkte einer stufenweisen Umwandlung beurteilt.

8. Ziel der Untersuchung. Die Absicht, die wir bei unserer Untersuchung hatten, war, Grundlagen und Anhaltspunkte für eine Beurteilung der pflanzlichen Formvorkommnisse von Calciumoxalat unter Gesichtspunkten einer genetischen physikalisch-chemischen Morphologie zu gewinnen.

Infolgedessen haben wir die Formungsprozesse unter chemisch-präparativen Bedingungen, m. a. W. bei künstlicher Erzeugung von Calciumoxalat beobachtet, nicht aber Vorgänge und Vorkommen in der Pflanze verfolgt. Bei der scheinbaren Einfachheit der Bildungsreaktion bedeutete das, dass wir, um den Anschluss an frühere Versuche zu nehmen, uns zuerst eine Anschauung von den Ergebnissen elementarster Fällungsreaktionen zu verschaffen hatten. Der Blick auf die pflanzlichen Vorkommnisse veranlasste dann aber, dass wir in die Bedingungen der Calciumoxalat-Fällung gewisse Züge einzufügen suchten, die charakteristisch für organische Stoffbildungsprozesse, jedoch bei Reaktionen „in vitro" im allgemeinen nicht gegeben sind, während ihre Berücksichtigung für das Verständnis der Besonderheit jener wesentlich erscheint.

Zu solchen Zügen gehört die Befolgung einiger Reaktionsprinzipien, die man 1. als topochemische Reaktionsweise, 2. als diachrone Stoffbildung, 3. als Verteilung der Reaktion auf kleine begrenzte Räume kennzeichnen kann.

Was mit diesen Prinzipien gemeint ist, sei kurz noch etwas näher ausgeführt:

1) Das topochemische Moment wird geliefert durch die örtliche Bindung einer Reaktion an einen Festkörper.

Eine solche Bindung kann, je nachdem ob sie ganz auf den Raum oder die Grenze eines festen Körpers beschränkt bleibt oder sich noch auf eine gewisse kleine Entfernung in die angrenzende Phase ausbreitet, eine engere oder losere sein; sie beeinflusst aber in fast allen Fällen den Reaktionsverlauf gegenüber demjenigen, der sich „im Raum", d. h. bei vollständig freier Beweglichkeit aller Reaktionsteilnehmer ergibt, mindestens hinsichtlich der Beschaffenheit eines festen Reaktionsproduktes wesentlich.

Die Calciumoxalat-Bildung in der Pflanze geht — dies entspricht wohl allgemeiner angenommenen Anschauungen — „in den Geweben selbst oder vor allem an den Grenzen

der Oxalsäure produzierenden und $Ca^{\cdot\cdot}$ führenden Geweben vor sich"[1]). Das topochemische Moment ist hiermit gegeben.

2) Mit dem Ausdruck „diachrone Stoffbildung"[2]) soll die Besonderheit bezeichnet werden, dass der Reaktion die Komponenten nur nach und nach, aber mit geregelter Geschwindigkeit in das System geliefert werden, daher auch die Angliederung der Substanz zum geformten Körper nur schrittweise, aber stetig vor sich geht.

Der charakteristische Verlauf ergibt sich wieder aus dem Gegensatz zu einer Reaktion „im Raum", wo der reagierende Stoff in homogener Verteilung auf einmal zur Verfügung steht und die Bildung einer neuen Phase vor allem von der Keimbildung beherrscht wird. Es entstehen dann bevorzugt dispers aufgeteilte Körper, während die „Diachronie" eines Reaktionsablaufes die Entwicklung individueller Gestalten begünstigt.

Dies aber entspricht wieder der Arbeitsweise der Natur, die nicht „aus dem Haufen", d. h. aus einem gleichzeitig vorhandenen Vorrat bildet und formt, sondern „durch Nachschub". Die Bildung einer gewissen Menge Calciumoxalat in der Pflanze geht in der Art vor sich, dass Ox'' nach und nach vom Gewebe geliefert, $Ca^{\cdot\cdot}$ fortdauernd in kleinen Konzentrationen im Transpirationswasser zugeführt wird, denn die hernach in einem Krystall oder Krystallaggregat vereinigte Stoffmasse ist nicht auf einmal an der betreffenden Stelle zugegen und wird daher auch nicht gleichzeitig in die Produkte übergeführt.

3) Der Ablauf einer Reaktion im kleinen, begrenzten Raum (etwa von der Dimension von Zellen) bringt Besonderheiten für die Dynamik der Vorgänge und die Gestaltung der Produkte mit sich, die sich in verschiedener Weise äussern und auswirken können.

Wichtig für die hier ins Auge gefassten Erscheinungen ist wohl vor allem, dass durch die Verteilung der Reaktion, z. B. auf kleine Zellräume die absolute Zahl der in einem einzelnen tatsächlich entstehenden Keime durch die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung stark eingeschränkt werden kann, so dass das Auftreten von isolierten Individuen begünstigt wird. Die auffällige Erscheinung, dass in den Zellen häufig nur ein entwickelter Krystall oder ein typisch geformtes Aggregat aus wenig Individuen vorliegt, findet vermutlich ihre Erklärung eben darin, dass sich das Oxalat in einer diachronen „Kleinraumreaktion" gebildet hat, bei der die Keimbildung ein relativ seltener Vorgang ist (s. u.).

9. Arbeitsweise. — Im folgenden beschreiben wir zunächst kurz, in welcher Weise wir die oben gekennzeichneten Reaktionsprinzipien in der präparativen Arbeit zu verwirklichen gesucht haben.

Hierfür muss vorausgeschickt werden, dass wir unsere Verfahren darauf einstellten, ein bestimmtes Produkt unter möglichst sicher reproduzierbaren Bedingungen in kleiner, dafür aber gleicher Beschaffenheit immer neu zu erzeugen statt ein reichliches Ausgangsmaterial herzustellen und Beobachtungen und Bestimmungen am gleichen Präparat vorzunehmen. Es ist viel schwerer für alle Teile eines grösseren Präparates gleichartige Bedingungen einzuhalten, während sich unser Vorgehen auch bei anderen Gelegenheiten schon gut bewährt hat. Im übrigen arbeiteten wir durchweg mit sehr verdünnten Lösungen.

1) Die Lokalisierung der Bildungsreaktionen erreichten wir bei den von uns angewendeten Verdünnungen sozusagen ohne jede besondere Massnahme, indem wir gut gereinigte Glasplatten (mikroskopische Objektträger) in die Reaktionsflüssigkeiten brachten.

[1]) Vgl. *Frey* (l. c.), im Handbuch, S. 100.
[2]) Vgl. Koll. Z. **50**. 1 (1930).

Fast ausnahmslos setzten sich zuerst auf diesen Wandflächen ziemlich fest haftende Niederschläge ab, häufig bildeten sie sich allein dort. Wenn gleichzeitig von Anfang an oder jedenfalls bei Fortsetzung des Versuches auch in der Flüssigkeit Niederschlagsbildung auftrat, war das uns nur erwünscht, da dann ein Vergleich der „Raumprodukte" mit dem Material auf den Platten möglich war.

Ein wesentlicher Vorteil dieses „Plattenverfahrens" besteht noch darin, dass schnellste Isolierung des Reaktionsproduktes in jedem Stadium der Reaktion möglich ist. Die Niederschläge lassen sich leicht auswaschen, trocknen und aufbewahren und sind sofort für die mikroskopische Untersuchung bereit; ebenso sind mikrochemische Analysen an ihnen meist gut durchführbar. Wir haben daher auch andere Körper als Calciumoxalat in diese Form gebracht, um Umsetzungsreaktionen, die von ihnen aus topochemisch zu Calciumoxalat führen sollten, vorzunehmen. Man kann die Niederschlagsplatten — ähnlich wie man eine photographische Platte behandelt — in verschiedene Bäder bringen und die Vorgänge verfolgen oder Reagentien in Tropfen auftragen. Näheres hierüber wird unten angeführt.

2) Die diachrone Erzeugung von Calciumoxalat-abscheidungen durch dauernden Nachschub kleiner Konzentrationen einer oder beider Reaktionskomponenten ist nicht ganz so leicht zu bewerkstelligen, wenn die sonstigen Bedingungen durchsichtig und reproduzierbar bleiben sollen. Aber gerade sie erschien und erwies sich als wichtig zur Vermeidung grosser, sich dauernd ändernder Übersättigungszustände, die für verschiedene Teile einer Niederschlagsmasse ganz verschiedene Bildungsbedingungen bedeuten.

Das Reaktionsprinzip selbst wurde natürlich schon häufig und in mancherlei Form zur Anwendung gebracht, wenn auch vielleicht nicht als solches hervorgehoben. Es besteht z. B. da, wo man Lösungen der Reaktionskomponenten ineinander diffundieren lässt, gleichviel, ob dabei reine Lösungen in Berührung gebracht oder zur Sicherung des diachronen Reaktionsablaufs viskositätserhöhende Kolloidzusätze gemacht oder etwa Reagentien in einem Gel festgelegt werden.

Auch die Calciumoxalat-Bildung ist in solcher Anordnung beobachtet worden, und *A. Frey* hat damit insofern Erfolge erzielt, als er fand, dass beim Eindiffundieren verdünnter Ox''-lösung in ein $Ca^{\cdot\cdot}$-Gelatinegel Trihydrat, bei umgekehrter Verteilung der Ionen auf das System Monohydrat entsteht. Die Methode ist aber nicht ideal im Hinblick auf Definiertheit der Umstände[1]).

Wir haben die diachrone Reaktionsweise in zwei Formen benutzt, nämlich

1) indem wir eine verdünnte Lösung der einen Komponente in langsamem, geregeltem Tempo unter ruhiger Rührung zu einer ebenfalls verdünnten Lösung der anderen fliessen und das Reaktionsprodukt auf Platten zur Ausscheidung kommen liessen;

2) indem wir auf Platten fixierte Krystalle einer schwerlöslichen Verbindung der einen Komponente (also Calcium-Salze bzw. Metalloxalate) in verdünnte Lösungen der anderen brachten. Die schwerlöslichen festen Salze suchen in ihrer Umgebung die immer kleine Konzentration der einen Ionenart aufrecht zu erhalten, die ihr Löslichkeitsprodukt vorschreibt; nach Massgabe des Verbrauchs

[1]) Vgl. auch *H. Pfeiffers* Arbeitsweise.

für die Bildung von Calciumoxalat infolge des Zusammentreffens mit der anderen Ionenart, wird jene aus dem Krystall nachgeliefert. Auf solche Weise scheidet sich Calciumoxalat dicht um den Krystall in einer Zone aus, deren Umfang durch die Löslichkeit des letzteren bzw. seine mit ihr in Zusammenhang stehende Lösungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Die diachrone Bildung ist dadurch zugleich in einem kleinen Raum zusammengefasst, — eben jenen Reaktionshof um den Krystall.

Führt man die Methode in der Art durch, dass eine Platte, die mit hinreichend von einander entfernten Kryställchen der schwerlöslichen Verbindung besetzt ist, in ein Bad der anderen Ionenart gebracht wird, so wird ausserdem das Umsetzungsprodukt in der Zone um jeden Krystall auf der Platte festgelegt. Die diachrone Ausscheidung ist also gleichzeitig an einer Grenzfläche lokalisiert, wie es bei dem erstgenannten Verfahren des langsamen Zuflusses der fällenden Ionenart zu einem grösseren Volumen der fällbaren durch die Begünstigung des Krystallansatzes an Grenzflächen ebenso der Fall ist.

Näheres über die beiden experimentellen Ausführungsformen der in unserer Betrachtungsweise prinzipiell gleichartigen Methode wird bei den entsprechenden Versuchen mitgeteilt.

II. Zur Krystallochemie der Calciumoxalate.

Wie erwähnt, hat *A. Frey* eine eingehende krystallographische und optische Charakteristik des tetragonalen und des monoklinen Hydrates gegeben. Sie war uns wertvoll, da wir uns an Hand derselben die erste Orientierung in den uns entgegentretenden Produkten verschaffen und auch weiterhin die Unterscheidung und Identifizierung der verschiedenen Objekte vornehmen konnten.

Hierbei wurden immer die Brechungs- und Auslöschungsverhältnisse herangezogen, doch leisteten uns auch die schematischen Skizzen einzelner Formen, die *Frey* nach pflanzlichen Objekten gezeichnet hat, gute Dienste[1]). Um eine Anschauung zu erhalten, wie weit Schema und Realität sich decken, haben wir selbst eine grössere Zahl von Pflanzenschnitten mit Oxalatausscheidungen mikroskopiert, wobei wir allerdings kaum jemals Objekte unter den Händen hatten, an denen sich Winkelmessungen, wie sie *Frey* angibt, hätten ausführen lassen.

Dagegen beobachteten wir unter Bedingungen, die im folgenden näher erörtert werden, das Auftreten einer Krystallart, die wir weder nach ihren krystallographischen Eigenschaften, noch nach ihrem Verhalten mit den beiden bekannten Hydraten identifizieren konnten und die bisher nicht beachtet worden zu sein scheint, obwohl sie möglicherweise anderen Forschern auch schon unter die Hände gekommen ist.

Die Krystalle, die immer nur neben tetragonalen und monoklinem Hydrat auftraten, fielen gegenüber diesen teils durch ihre Grösse, teils durch ihre andersartige Ausbildung, sowie namentlich durch ihre viel geringere Beständigkeit auf, die sich in unmittelbaren Umwandlungen und in grösserer Löslichkeit äussert.

Als die Krystalle zuerst beobachtet wurden, vermuteten wir in ihnen ein saures Oxalat oder die von *Souchay* und *Lenssen*[2]) beschriebene Verbindung $4\,CaOx \cdot CaCl_2 +$

[1]) Wir benützen daher unten auch die gleichen Bezeichnungen der Krystallflächen. [2]) A. **100**, 311 (1856).

24 H_2O, indessen sprach gegen das Vorliegen der letzteren schon der Umstand, dass der Körper in sehr verdünnter Lösung entsteht und auch in ganz gleicher Weise aus Cl′-freien Lösungen erhalten wird. Ein Vergleich mit der Verbindung von *S.* und *L.*, die wir dann aus gesättigter Lösung von Calciumoxalat in 20-proz. Salzsäure herstellten, bewies weiter, dass diese andere krystallographische Eigenschaften und gegen Wasser ein anderes Verhalten besitzt.

Ein Bi-oxalat, das die Begünstigung der Bildung in saurer Lösung in Frage kommen liess, wurde unwahrscheinlich, weil die unbekannten Krystalle sich auch aus neutralen und schwach alkalischen Lösungen ausschieden. Ausserdem konnte in der Flüssigkeit nach der Umwandlung zu Tri- oder Monohydrat durch mikro- und makrochemische Reaktionen weder mit $Ca^{\cdot\cdot}$ noch mit Kaliumpermanganat Oxalsäure nachgewiesen werden.

Es gelang zunächst nicht, den Körper analysenfähig zu isolieren, wenn auch die tetragonalen oder monoklinen Krystalle, die ihn stets begleiten, mitunter soweit in ihrer Grösse herabgedrückt werden konnten, dass er den Eindruck des Präparates wegen der viel grösseren Ausbildung seiner Individuen vollständig beherrschte.

Erst gegen das Ende unserer Versuche fanden wir in der unvollständigen diachronen Fällung von 0,02-n. $Ca(NO_3)_2$ mit 0,02-n. Oxalsäure bei Gegenwart eines grösseren Überschusses von Kaliumnitrat (0,5-n.) ein Verfahren, das ein fast einheitliches Produkt lieferte.

Um genügend Substanz für die Analyse zu erhalten, musste eine grössere Zahl von Einzelfällungen (je aus 100 cm^3 0,02-n. $Ca^{\cdot\cdot}$ + ca. 20 cm^3 0,02-n. Oxalsäure in einer Stunde zugefügt, wobei auch noch die Abscheidung während der ersten 20 Min. verworfen wurde) gesammelt werden, die einzeln mikroskopisch auf ihren Reinheitsgrad kontrolliert und unter Alkohol aufbewahrt wurden. — Grössere Lösungsmengen gleichzeitig zu verarbeiten, verbot sich durch die unten erörterten Erfahrungen über die Bildungsbedingungen der Verbindung und ihre Umwandlung bei längerer Berührung mit der Reaktionsflüssigkeit.

Die Analyse von zwei Präparaten, die aus der Vereinigung von solchen Einzelfällungen erhalten waren, ergab:

I. CaO 32,07
II. „ 32,68
} Mittel 32,37%

Die theoretischen Werte sind für

CaOx + 1 aq	CaO 38,38%
„ + 2 aq	„ 34,16
„ + 2½ aq	„ 32,39
„ + 3 aq	„ 30,89

Die gefundenen Zahlen würden danach sehr nahe einem Hydrat mit 2½ H_2O entsprechen. Da aber in einigen Chargen bei der Darstellung auch etwas Trihydrat beobachtet wurde, möchten wir das Resultat als nicht endgültig hinstellen.

Vom Monohydrat und Trihydrat lässt sich die neue Verbindung ausser durch ihre krystallographischen Eigenschaften rasch dadurch unterscheiden, dass sich die Krystalle beim Erhitzen auf einem mikroskopischen Heiztisch zwischen gekreuzten Nicols ziemlich scharf bei 83—85° nach vorübergehender Isotropisierung in Pseudomorphosen mit Aggregatpolarisation umwandeln, während die anderen Formen sich bei dieser Temperatur noch nicht verändern.

Dieselbe Veränderung erfahren die Krystalle schon nach einer halben Stunde im Vakuum über Phosphorpentoxyd; auch hier bleiben das Tri- und Monohydrat intakt. In beiden Fällen wird Wasser abgegeben; bei 60° tritt noch kein Gewichtsverlust ein.

Dies Verhalten der Verbindung, deren Wassergehalt sicher nicht über das Trihydrat hinauszugehen scheint, ist sehr auffällig und zeigt wohl an, dass ihre Instabilität auf einer besonderen chemischen Konstitution beruht. Auf Grund sonstiger Erfahrungen aus der Koordinationschemie kann man sich vielleicht ein gewisses Bild davon machen, in welcher Richtung die chemischen Unterschiede der drei Formen liegen.

Bei der Schwerlöslichkeit der Calciumoxalate liegt eine Autokomplexbildung durch Zusammentritt mehrerer Molekeln nahe, die ja auch für ein Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ aq angenommen werden müsste. Das typische Auftreten des Trihydrats in tetragonalen Bipyramiden würde gut zu einer Formel $[Ca(H_2O)_6]^{\cdot\cdot}\,[(C_2O_4)_2Ca]''$ passen, während im monoklinen Monohydrat eine weniger symmetrische Verteilung, etwa $[Ca(H_2O)_2]^{\cdot\cdot}\,[(C_2O_4)_2\,Ca]''$ oder $[Ca(C_2O_4)_2(H_2O)_2]''\,Ca^{\cdot\cdot}$ vorliegen könnte.

Für eine Verbindung von der Analysenformel eines Hydrates mit $2\frac{1}{2}$ H_2O und höchster Asymetrie des Krystallbaues sind mehrere instabile Gruppierungen denkbar, um Form und Verhalten mit den Prinzipien der Koordinations-Lehre in Beziehung zu setzen.

In diesem Zusammenhang ist daher wichtig, dass nach unten noch zu besprechenden Tatsachen in den triklinen Krystallen offenbar ein „Schichtengitter" im Sinne *Hund*'s vorliegt, was auf eine andersartige Anordnung der Bestandteile als in den „Koordinationsgittern" der übrigen Verbindungen hinweist.

So hypothetisch derartige Betrachtungen erscheinen mögen, für die Systematik und das Verständnis der Erscheinungen sind sie u. U. doch nicht ganz ohne Wert. Die molekularchemische Rolle des Wassergehaltes und damit die Natur bzw. Konstitution der Verbindungen ist vielleicht bedeutungsvoller nicht nur für die Morphologie, sondern auch die Physiologie des Calciumoxalats als gewöhnlich angenommen wird. —

Bei der krystallographischen Charakterisierung hatte Herr Prof. *Hugi* die Güte, uns zu unterstützen; er machte uns über ein Präparat mit besonders grossen, dünntafelig ausgebildeten Individuen die folgenden Angaben:

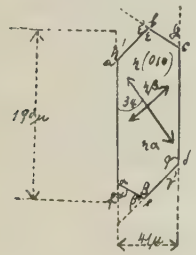

Fig. 1.

Ganz schiefer asymetrischer Austritt auf den optischen Achsen der Fläche (010).

$\alpha = 113^0$	$\alpha' = 67^0$
$\beta = 109^0$	$\beta' = 71^0$
$\gamma = 138^0$	$\gamma' = 42^0$
$\delta = 113^0$	$\delta' = 67^0$
$\varepsilon = 109^0$	$\varepsilon' = 71^0$
$\eta = 138^0$	$\eta' = 42^0$

„Krystalle optisch negativ. Achsenwinkel klein, nicht messbar wegen ungünstiger Ausbildung des Krystalls. Zwischen gekreuzten Nicols ein Gangunterschied von 115,00 $\mu\mu$; dementsprechend als Interferenzfarbe: Grauweiss I. Ordnung. Die Doppelbrechung

lässt sich wegen des schiefen asymmetrischen Austritts der Bisektrix auf der Fläche (010) und wegen der Unmöglichkeit, die Dicke des Krystalls zu messen, nicht bestimmen. Die vorgelegten Krystalle sind nicht identisch mit solchen, die *A. Frey* vom Monohydrat beschrieben hat: Andere Winkel- und andere optische Verhältnisse. Optische und morphologische Eigenschaften stimmen in ihrer Symmetrie nicht überein; daher ist die Substanz wahrscheinlich triklin."

Mit dieser Folgerung aus der optischen Untersuchung steht der Eindruck im Einklang, den man aus der unmittelbaren morphologischen Betrachtung kleinerer, prismatisch oder mehr isometrisch ausgebildeter Individuen erhält, die sich zum Teil optisch mit den oben beschriebenen Tafeln identifizieren lassen, zum Teil dafür zu ungünstig sind. Einige Einzelheiten über diese Ausbildungsformen werden unten in anderem Zusammenhange angegeben.

Debye-Scherrer-Aufnahmen lassen den Unterschied zwischen der triklinen Form und dem monoklinen Monohydrat deutlich erkennen. Aufnahmen des tetragonalen Trihydrates sind uns bisher nicht gelungen, da die Substanz sich offenbar schon beim Pulverisieren in das Monohydrat umwandelt, in Übereinstimmungen mit Erfahrungen über seine mit abnehmender Grösse zunehmende Instabilität. Die krystallographische Individualität steht hier aber ausser Zweifel.

Das bei 100° oder im Vakuum entwässerte trikline Produkt gibt ebenfalls das Diagramm des Monohydrates. —

Für die Rolle, die die neue Verbindung bei der Oxalatausscheidung spielt, ist wichtig, dass im Wasser und namentlich in Gegenwart der noch Calcium-Salze enthaltenden Bildungsflüssigkeiten ihre verhältnismässig rasche Umwandlung in tetragonale oder monokline Formen zu verfolgen ist, die einerseits über die Lösung gehen und gut ausgebildete Individuen liefern, anderseits topochemisch zu charakteristischen Aggregationsformen bzw. Somatoiden führen kann.

Ihre grössere Löslichkeit wurde auch durch den Vergleich der Leitfähigkeiten bei 18° festgestellt, die 1. an einem in der Hitze aus schwachsaurer 0,02-n. Lösung gefällten einheitlichen monoklinen Monohydrat mit scharf ausgebildeten Individuen, 2. an einem überwiegend tetragonales Trihydrat neben wenig Monohydrat enthaltenden Präparat (in schwach-ammoniakalischer Flüssigkeit bei Eiskühlung gefällt), 3. an einem von Trihydrat praktisch freien, reichlich den instabilen Körper aufweisenden Produkt gemessen wurden. — Von der Wiedergabe der Zahlen sehen wir hier ab, da sich an allen Lösungen ein Verhalten zeigte, das möglicherweise erst im Zusammenhange mit der Untersuchung des feineren Chemismus der Calciumoxalat-Bildung Bedeutung erhält; es traten nicht nur hartnäckige Übersättigungen bei fallender Temperatur, sondern auch langsame und regelmässige Leitfähigkeitszunahmen bei konstanter Temperatur im dicht verschlossenen Gefässe auf, die uns auf chemische Umwandlungen hinzudeuten scheinen.

III. Versuche über die Bildung von Calciumoxalat.

A. *Gewöhnliche Fällungsversuche.*

Fällungen durch Zusammengiessen verdünnter $Ca^{\cdot\cdot}$- und $Ox^{\prime\prime}$-Lösungen wurden von vornherein nur in der Absicht ausge-

führt, eine Anschauung von den Ergebnissen der bisher meist befolgten Arbeitsweise zu erhalten. Tatsächlich ging auch das, was wir dabei beobachten konnten, nicht wesentlich über früher Gefundenes hinaus.

Wir benutzten einerseits $CaCl_2$-, $Ca(NO_3)_2$-, $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen, andererseits Oxalsäure, Ammoniumoxalat (mit und ohne Zusatz von Ammoniak) in Konzentrationen von 0,05-n. an abwärts bis zu ca. 0,0005-n. Es entstanden in den konzentrierten Lösungen voluminöse, in den verdünnteren feinkrystalline Niederschläge, in denen aber auch keine sehr charakteristischen Formen gefunden wurden.

Von 0,01-n. bis 0,005-n. an konnte die Ausscheidung zum Teil auf eingestellte Objektträger verlegt werden. Die Platten gaben dann ein gutes Bild von der Keimdichte, dem Mengen- und Grössenverhältnis der sich ausscheidenden Krystallarten und damit ihrer verschiedenen Krystallisationsfähigkeit. Bei Anwendung mehrerer nacheinander eingestellter oder nacheinander herausgenommener Platten wurde aber auch erkennbar, wie ungleichartig die Verhältnisse im Verlauf der Ausscheidung aus einem solchen Lösungsgemisch sind. Es wurden tetragonale und monokline Formen als isolierte, meist nicht gut ausgebildete Kryställchen oder Aggregate beobachtet — die letzteren oft in der Art, wie sie als „Skelette" vielfach beschrieben (auch von *Frey* abgebildet) wurden.

In derselben Weise wurden auch Fällungsversuche bei Gegenwart von kolloiden und anderen Lösungsgenossen ausgeführt. Ihr Ergebnis war, dass die Wirkung einer speziellen Kolloidsubstanz den Einfluss der Konzentration und auch des p_H überwiegen kann; indessen machte es auch ohne Kolloidzusatz nicht viel aus, ob die Flüssigkeit neutral oder sauer reagierte.

Gewisse Kolloide (Stärke, Dextrin, Agar) bewirkten (ebenso wie Alkoholzusatz) eine Vermehrung tetragonaler Krystalle, zugleich aber auch eine Störung der Krystallausbildung, indem Skelette und Aggregate, abgerundete und somatoide Formen auftraten; eine Beeinflussung der Flächenkombinationen an Einzelkrystallen wurde nicht beobachtet.

Da sich in Konzentrationsgebieten, die definierbare Gebilde liefern, die Verhältnisse während der Abscheidung nach dem oben Bemerkten dauernd verschieben, haben wir diese Fällungsversuche durch einfache Vermischung zweier Lösungen nicht weiter verfolgt und sind zu solchen mit langsamer Zufuhr des einen Agens übergegangen.

B. *„Diachrone" Bildung von Calciumoxalat im grossen Volumen verdünnter Lösung.*

1. Versuchsanordnung.

Ein Becherglas von 150 bis 200 cm^3 Inhalt wurde mit 100 cm^3 einer verdünnten (0,02-n. oder 0,01-n.) Lösung der einen für die Calciumoxalatbildung erforderlichen Ionenart beschickt; an den Wänden wurden gut gereinigte Objektträger, die bis zum Boden reichten, mit Holzklammern befestigt; in der Flüssigkeit lief ein elektrisch betriebener Zickzackrührer. Aus einer Bürette mit Doppelhahn zur Einstellung einer bestimmten Tropfgeschwindigkeit wurde die Lösung der anderen Ionenart in gleicher Konzentration wie die erste zugeführt. Die Temperatur wurde von 20° bis 0° variiert.

Zeit und Menge des Zuflusses wurden fortlaufend notiert; die Gesamtmenge des zugeführten Reagens blieb stets unter der Äquivalenz. Bei den meisten Versuchen befand sich die $Ca^{\cdot\cdot}$-Lösung im Glase; als Zutropfgeschwindigkeit für die Ox''-Lösung war ca. 20 cm^3/Stunde als günstig ermittelt worden, die bei der grössten Zahl der Versuche eingehalten wurde. Für die relativ mässige Rührgeschwindigkeit hatte sich ebenfalls durch Probieren ein Optimum ergeben.

Die Auffangplatten wurden nach bestimmten Zeiten gewechselt oder während der ganzen Versuchsdauer in der Flüssigkeit belassen; nacheinander eingesetzte Platten werden als A, B, C oder 1, 2, 3... bezeichnet; Platten, die von Anfang bis zum Ende des Versuchs darin blieben als A′ — usw. Gewöhnlich waren gleichzeitig drei Platten in der Flüssigkeit.

Zur Verwendung kamen die folgenden Substanzen:

für $Ca^{\cdot\cdot}$: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(HCO_3)_2$,
für Ox'': OxH_2, $Ox(NH_4)_2$, $OxHK$; $OxNa_2$.

Die Lösungen wurden teils ungepuffert, teils gepuffert benutzt. Zur Pufferung dienten Gemische von Natriumacetat/Essigsäure und Ammoniumchlorid/Ammoniak; in den Ca-Bicarbonatlösungen wurde das p_H durch Einleiten von Kohlendioxyd aufrecht erhalten. Die p_H-Messungen wurden teils mit der Wasserstoffelektrode, teils mit dem Doppelkeilkolorimeter ausgeführt.

Als Zusätze zu den Reaktionsflüssigkeiten wurden teils anorganische Salze und Säuren, teils kolloide Substanzen gewählt, und zwar solche, über deren Wirkungen in sonstigen Fällen einige Erfahrung besteht und die der Art nach in der Pflanze in Frage kommen können. Spezifische Pflanzenschleime und dergl. haben wir nur beiläufig herangezogen (z. B. Salep), da es uns mehr auf das Grundsätzliche in den Einflüssen ankam.

Die Calciumoxalat-Niederschläge auf den Platten und Präparate aus den Bodenkörpern wurden durchweg sorgfältiger mikroskopischer Beobachtung unterworfen.

Nach einiger Erfahrung liess sich das Charakteristische einer Ausscheidung leicht in schematischen Skizzen festhalten, wobei die Grössenverhältnisse berücksichtigt, der Anteil einzelner Formen am Gesamtniederschlag geschätzt oder durch Auszählung ermittelt und Ausmessungen vorgenommen wurden. Es wurden auch viele photographische Aufnahmen gemacht, die Präparate selbst überdies für die wiederholte Betrachtung und Vergleichung aufgehoben. Auch die Bodenkörper liessen sich nach dem Absaugen unter Alkohol längere Zeit unverändert aufbewahren.

Auf diese Weise haben wir ein sehr grosses Beobachtungsmaterial zusammengebracht. Es in seiner Gesamtheit vorzulegen, erscheint weder möglich noch erforderlich; anderseits können herausgegriffene Beispiele kaum als Belege dienen, weil eben nur das ganze Material das richtige Bild gibt. Wir glauben trotz der natürlichen Variation in den einzelnen Versuchen zu einigermassen sicheren Schlüssen gelangt zu sein und betrachten daher hier nur die allgemeinen Ergebnisse.

Um die Übersicht zu behalten und die Auswertung zu ermöglichen, haben wir die Resultate für unseren Gebrauch in Diagrammen und Tabellen zusammengefasst. Diese enthalten neben den zahlenmässigen, zugleich bildhafte Angaben über die Versuchsbedingungen und morphologischen Ergebnisse, da sich namentlich die letzteren durch Stichworte nur höchst unvollkommen kennzeichnen lassen.

Durch die Zusammenstellung auf Tafeln können auf diese Weise viele Versuche gleichzeitig überblickt und beurteilt werden. Das Diagramm eines einzelnen Versuches sieht etwa so aus:

Versuch 106: 100 cm³ $Ca(HCO_3)_2$, 0,01-n; H_2Ox 0,005-n.

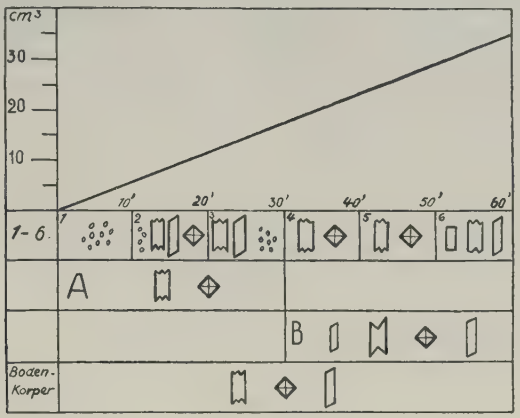

Fig. 2.

2. Allgemeine Ergebnisse.

Das Wesentliche unserer Versuche sehen wir in folgendem: Unter scheinbar sehr wenig komplizierten chemischen Voraussetzungen, nämlich beim Zusammentreffen von Ca··- und Ox''-Ionen, kann unter thermodynamisch gleichen äusseren Bedingungen — oft sogar gleichzeitig — eine ziemliche Mannigfaltigkeit von charakteristischen Produkten beobachtet werden, die verschieden zusammengesetzt und verschieden gestaltet sind. Die Zahl der Bildungen ist aber ersichtlich begrenzt, denn auch die Ausbildungsformen, in denen die drei chemisch bzw. krystallographisch unterscheidbaren Verbindungen auftreten, entsprechen im ganzen doch nur wenigen deutlich gegeneinander abgesetzten Typen, ja sogar bestimmt gestalteten Individuen, die einheitliche Krystalle oder Somatoide sein können. Man begegnet in dem Bereiche, das durch die allgemeinen Versuchsbedingungen umschrieben ist, immer wieder den gleichen typischen Gebilden, und sieht sich so einem zusammengehörigen Formenkreis, gewissermassen einer in sich geschlossenen Flora gegenüber.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen, auf die sich die Feststellungen beziehen, sind, um dies hier nochmals hervorzuheben, gekennzeichnet durch die Anwendung 1. stark verdünnter Lösungen, 2. des Prinzips diachroner Zuführung der einen Reaktionskomponente, 3. niederer Temperatur.

Innerhalb dieser allgemeinen Voraussetzungen wird jene Mannigfaltigkeit der Verbindungen und Gebilde teils durch sicher nur verhältnismässig unbedeutende spontane Abwandlungen einzelner

Bestimmungsstücke im Gesamtkomplex der Bildungsbedingungen, teils durch Folgevorgänge, die an primäre Bildungen anknüpfen, hervorgebracht. Kleine absichtliche Änderungen in der Konzentration, der Temperatur, dem p_H sowie der sonstigen Beschaffenheit der Lösung und der Zuflussgeschwindigkeit veranlassen — durchaus reproduzierbar in den wesentlichen Zügen — Verschiebungen namentlich im Grössen- und Mengenverhältnis der einzelnen Produkte, die bis zum starken Überwiegen oder fast alleinigen Auftreten einer bestimmten Form führen können.

Grundlagen für die Ausbildung eines solchen Formenkreises sind neben feineren und schwer angebbaren chemischen Momenten, die die Bildung der verschiedenen Verbindungen in den ihnen zugeordneten Krystall-Strukturen bedingen, namentlich Umstände, die die Keimbildung und -entwicklung bestimmen und wiederum von der Natur der Substanzen und äusseren Faktoren abhängen; ferner Umgestaltungen, die die instabilen Körper durch Auflösung und Wiederausscheidung oder durch topochemischen Umbau erfahren, endlich Entwicklungsprozesse, bei denen molekular gelöster Stoff an somatoide oder skelettartige Bildungen angegliedert oder neue Keime an bereits vorhandene Krystalle angesetzt werden.

Alle diese Faktoren bringen durch ihr Zusammenwirken bzw. gegenseitige Rückwirkung das charakteristische, scheinbar wechselvolle, aber doch schliesslich ziemlich bestimmte Bild hervor, das die Calciumoxalat-Ausscheidung unter den angegebenen Verhältnissen bietet. Die Erscheinung, die hier in den Gesichtskreis rückt und den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung zu bilden hat, liegt danach darin, dass ein in einer so einfachen Gleichung wie $Ca^{\cdot\cdot} + Ox'' \longrightarrow CaOx$ wiederzugebender Bildungsvorgang, der zudem in einem engen Spielraum von Bedingungen gefasst ist, sich sowohl chemisch wie morphologisch durch das Auftreten einer Reihe verschiedener Verbindungen und Körper belebt und verfeinert, jedoch sozusagen eine spezifische Einheit bleibt.

Bei solcher Betrachtungsweise bietet der Laboratoriumsversuch naturnahe Verhältnisse, sobald man die Annäherung an die Natur nicht in der strengen Nachahmung bestimmter Formen, sondern darin sieht, dass eine begrenzte Mannigfaltigkeit von Gebilden unter den physikalisch-chemischen Bedingungen auftritt, die mit einer einfachen chemischen Reaktion bei Einhaltung gewisser Prinzipien gegeben sind, nach denen eben auch die Natur arbeitet. In der Pflanze bestehen selbstverständlich noch andere und weitere Bedingungen als im Versuch; aber das Modell für einen der wesentlichsten Züge des natürlichen Stoffbildungsprozesses, der in Frage steht, scheint in ihm gegeben.

Die Beobachtung der Richtung, in der feinere Abstufungen der Versuchsbedingungen die Erscheinungen verschieben, kann noch weiter

an die Natur heranführen und wohl selbst, ohne dass die Formen pflanzlicher Objekte genau erreicht werden, Rückschlüsse aus der Form der letzteren auf ihre massgebenden Bedingungen ermöglichen. Sehr wesentlich ist dabei, dass der erweiterte Einblick in die Möglichkeit des Auftretens instabiler Stufen und in den Mechanismus ihrer Umbildung auch im pflanzlichen Prozess der Oxalatausscheidung Zwischenglieder anzunehmen gestattet, die nicht unmittelbar beobachtet werden, — jedenfalls es bisher anscheinend nicht wurden, — aber zum allermindesten sehr wahrscheinlich sind.

Mehr ins Einzelne gehend kann man den Versuchen eine Reihe von Tatsachen und Folgerungen entnehmen, die verschiedene Seiten der Gesamterscheinung der Calciumoxalat-Bildung beleuchten.

3. Spezielle Tatsachen.

a) Verlauf der Ausscheidung für primäre Produkte.

Bei den gewählten Lösungskonzentrationen — (als typisch sei etwa der Fall, dass zu 0,01-n. $Ca^{\cdot\cdot}$ 0,01-n. H_2Ox tropft, genommen) — wird die normale Sättigung gemäss dem kleinen Löslichkeitsprodukt von Calciumoxalat $1 \cdot 8 \times 10^{-9}$ schon nach kurzdauerndem bzw. geringfügigem Zufluss erreicht. Eine Ausscheidung bleibt aber dann noch längere Zeit aus; die Lösung wird also stark übersättigt.

Erst später treten zuerst auf den Wandflächen (Platten), dann auch in der Flüssigkeit Krystalle auf; dieses Stadium wird auf der nach gewisser Zeit entnommenen Platte A festgehalten. Charakteristisch für die A-Platte ist, dass sie nicht sehr dicht mit kleinen, aber gut entwickelten Kryställchen, vornehmlich der monoklinen Form, bedeckt ist; nur wo die Bedingungen für die Bildungen des tetragonalen Hydrates ausgesprochen günstig sind (vgl. unter b), überwiegen letztere u. U. bis fast zur Alleinherrschaft. Auf der A′-Platte, die weiter in der Flüssigkeit verbleibt, pflegen die Keime des Anfangsstadiums als besonders grosse Individuen in guter Fortentwicklung hervorzutreten.

Die nach Entnahme von A eingesetzte Platte B ist fast immer sehr schnell mit einem dichten Keimherd bedeckt, und es finden sich hauptsächlich auf ihr hernach auch die je nach den sonstigen Bedingungen mehr oder minder grossen, immer gut entwickelten instabilen triklinen Tafeln, die auf C meist wieder abnehmen (Figg. 1, 3, Taf. I). Neben ihnen tritt auch da, wo auf A nur die monokline Form vorhanden ist, häufig die tetragonale in grösseren Individuen auf.

Diese Erscheinungsfolge wird bei Änderung der Bedingungen u. U. in sich etwas verschoben, aber fast nie aufgehoben, und gibt einen Anhalt für die Beurteilung der Bedeutung der diachronen Zuführung des fällenden Agens, ohne welche wir das Auftreten speziell der instabilen Krystalle nicht beobachtet hätten:

Bei langsam steigender Übersättigung bilden und entwickeln sich zunächst Keime in relativ kleiner Zahl, und zwar gewöhnlich hauptsächlich monokline, bis ziemlich sprungweise aus der schliesslich zu stark übersättigten Lösung reichliche Keimausscheidung erfolgt. Von da an ist eine wesentliche Übersättigung nicht mehr möglich. Wird aber weiter Fällungsmittel dauernd in solcher Menge zugeführt, dass

die Konzentration einerseits über der Sättigung für die trikline Form bleibt, anderseits die sich bildende Substanz von Keimen der instabilen Formen, die immer in gewissem Betrage und im Verhältnis ihrer Ke. G. vorhanden sein werden, angegliedert werden kann, ihre W. G. also der Lieferung nachkommt, so entwickeln sich diese entsprechend der Reihenfolge W. $G._{trikl.} > W. G._{tetrag.} > W. G._{monokl.}$ zu grossen Krystallen, bis schliesslich die infolge ihrer grösseren Ke. G. an Zahl immer noch zunehmenden monoklinen Keime die gesamte Zufuhr für ihre Fortbildung beanspruchen; dadurch nehmen die instabilen Formen wieder ab.

Zur bevorzugten Bildung der triklinen Form muss also die Zufuhr so erfolgen, dass 1. die Konzentration der Lösung an Calciumoxalat dauernd nahe über dem Sättigungspunkt für jene bleibt; 2. die Geschwindigkeit des Nachschubs der Entwicklung ihrer Krystalle entspricht. Ist die erste Bedingung nicht erfüllt, so können wenigstens die tetragonalen Keime weiterwachsen, solange ihre Sättigungskonzentration mindestens aufrecht erhalten bleibt, und die Zufuhr wird vorwiegend hierfür verwendet werden, wenn sie W. $G._{tetrag.}$ nicht übersteigt. Ist letzteres der Fall, oder wird die Sättigung für die tetragonale Form nicht eingehalten, so entstehen unter sonst gleichen Bedingungen monokline Krystalle.

Die Verhältnisse lassen sich durch ein schematisches Diagramm in folgender Weise verbildlichen:

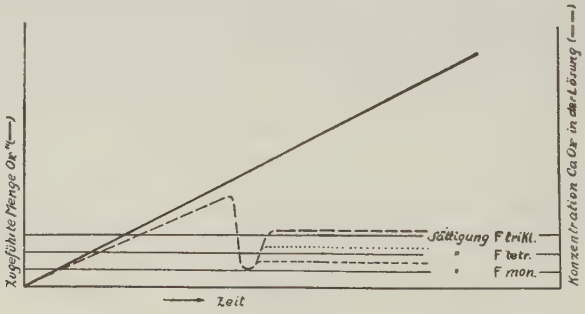

Fig. 3.

Im Versuch kann eine so feine Differenzierung der Bedingungen wegen der absolut geringen Sättigungskonzentrationen und Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Formen schwer verwirklicht werden, zumal sich bei konstanter Zufuhrgeschwindigkeit von Ox″ zu einer gegebenen Ca··-Lösung die ausscheidbare Menge Calciumoxalat wegen der Verschiebung der Grössen im Löslichkeitsprodukt infolge Verbrauchs an Ca·· stetig ändert. Ausserdem ist schon durch die Rolle, die der Keimbildung in den Vorgängen zukommt, dem statistischen „Zufall" ein beträchtlicher Einfluss eingeräumt — ganz abgesehen von den unvermeidlichen Zufälligkeiten, die bei der realen Ausführung eines Versuchs hereinspielen. Infolgedessen wird auch ein einzeln herausgegriffener Versuch u. U. die Verhältnisse nicht so deutlich zeigen; der Vergleich vieler aber, namentlich auch solcher, bei denen die verschiedenen Stadien durch Einsetzen einer grösseren Zahl von Platten nacheinander sondiert wurden, hat uns das, wie wir glauben, zutreffende Bild von dem charakteristischen Verlauf verschafft.

b) Verschiebung der Abscheidungsverhältnisse mit Änderung der Bedingungen.

α) Die Umstände der Calciumoxalat-Ausscheidung können zunächst ohne Eingriff in die chemischen Voraussetzungen modifiziert werden durch Änderung der Konzentration der verwendeten Lösungen, der Zuflussgeschwindigkeit und der Rührgeschwindigkeit. Abwandlungen hierin haben Folgen, die mit den unter a) erörterten Verhältnissen in Einklang stehen: Steigerung eines jeden der drei Faktoren beeinträchtigt das Auftreten der instabilen Formen unter Bedingungen, wo diese bei geringeren Werten derselben in der beschriebenen Weise in Erscheinung treten.

Erhöhung der Konzentration begünstigt die Keimbildung, die vor allem den Stufen mit grösserer Ke. G. zugute kommt, so dass die instabilen Formen zurücktreten. — Die Wirkung vergrösserter Zuflussgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration folgt in der Hauptsache ebenfalls aus den unter a) erörterten Beziehungen; u. U. kommt es bei raschem Zufluss durch übereilte Krystallisation zu skelettartigen Entwicklungen der instabileren Krystallarten oder zu Keimaggregationen der stabileren. Erfolgt der Zufluss allzu langsam, so wird einerseits leicht die für die instabilen Formen nötige Übersättigungskonzentration durch die Keimbildung und -entwicklung der stabileren unterschritten, anderseits finden instabile Keime Zeit, sich umzuwandeln, ehe sie auswachsen. Es besteht daher für sonst gegebene Verhältnisse eine gewisse optimale Zuflussgeschwindigkeit. — Analoges gilt für die Rührgeschwindigkeit. Auch hier besteht ein Optimum, da zu lebhafte Rührung die Keimbildung befördert, was wiederum vermehrte Abscheidung der Formen mit grösserem Ke. G. verursacht, während zu schwache Durchmischung starken lokalen Übersättigungen und daher Keimbildungen Vorschub leistet.

β) Den Übergang zu chemischen Beeinflussungen der Calciumoxalat ausscheidenden Systeme bildet die Wirkung der Temperatur, da diese sich nicht nur auf physikalische oder als solche behandelbare Faktoren (wie Löslichkeit, Viskosität, Ke. G. usw.) sondern auch unmittelbar auf die Bildung der verschiedenen Hydrate erstrecken muss.

Abkühlung begünstigt zweifellos die Entstehung der höheren Hydratstufen, so dass unter Bedingungen, die bei 20° neben Trihydrat viel Monohydrat liefern, bei ca. 0° u. U. fast ausschliesslich ersteres erhalten werden kann; ebenso wird unter solchen, die an sich der Bildung des triklinen Hydrates günstig sind, letztere durch tiefe Temperatur noch mehr befördert. Hierbei kann gleichzeitig auch die Keimbildung gesteigert sein, so dass viele, aber kleinere Individuen auftreten.

Dann aber kommt es auch wieder vor, dass weniger, aber besonders grosse, meist gut ausgebildete Krystalle entstehen. Letzteres wurde namentlich für die trikline Form beobachtet, wo mitunter gegenüber den sonst üblichen Dimensionen geradezu riesige dünntafelige Individuen gefunden wurden, gilt aber mit entsprechender Einschränkung auch für das tetragonale Trihydrat. — Offenbar nimmt für beide auch die Krystallisationsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur beträchtlich zu, was hier jedenfalls gleichbedeutend mit einer Erleichterung der chemischen Bildung der auch bei 0° noch instabilen Hydrate angesehen werden kann.

γ) Von ausgesprochenem Einfluss auf den Verlauf der Abscheidung ist das p_H der Reaktionsflüssigkeit.

In sauren Lösungen (p_H 2,5—5) treten von Anfang an so gut wie ausschliesslich monokline Keime und Kryställchen auf, denen sich allmählich bis zu einem gewissen Maximum meist grössere trikline Krystalle zugesellen. Das gilt sowohl für Systeme, deren p_H während der Reaktion zunimmt, als auch für gepufferte Lösungen mit konstantem p_H. In Lösungen von p_H 6 aufwärts verschwinden die monoklinen Keime zwar nicht vollständig, treten aber stark zurück vor tetragonalen Formen, neben denen später kleinere trikline Tafeln beobachtet werden. Mit steigendem p_H werden letztere seltener, ohne selbst im alkalischen Medium völlig auszubleiben. (Dies zeigte sich in Bicarbonatlösungen (p_H 6,2) sowie ebenfalls in gepufferten (NH_3/NH_4Cl) Systemen.)

δ) Wirkung von Zusätzen. — 1. Kolloide und hochmolekulare Substanzen.

Agar. — Versuche mit dieser Substanz schienen uns angebracht, weil ihre Wirkung vielfach den Beeinflussungen von Phasenbildungsvorgängen, die Gelatine ausübt, ähnlich ist, und sie aus Pflanzen (Algen) stammt.

Die Versuchslösungen enthielten 0,01 bis 0,005%. Es zeigte sich in ihnen ein entschiedener und einigermassen übersichtlicher Effekt. Der in der Flüssigkeit sich abscheidende Niederschlag war schon in seinem unmittelbaren Aussehen beeinflusst, insofern er trotz seiner krystallinen Beschaffenheit locker und flockig ausfiel. Auf den Platten treten bei saurem Medium ($CaCl_2 + H_2Ox$) von Anfang an fast ausschliesslich tetragonale Keime, weiterhin vereinzelte grössere Krystalle und (Fig. 12, Tafel II) schliesslich grosse trikline Tafeln auf, die teilweise verzerrt erschienen. Solche Tafeln fanden sich auffälligerweise auch noch nach einem Tage in der Reaktionsflüssigkeit ziemlich reichlich vor, während sie sonst viel rascher verschwanden, — allerdings neben zahlreichen tetragonalen Krystallen, die z. T. stark abgerundete Körner darstellten und offensichtlich aus den triklinen Tafeln hervorgegangen waren. Ausserdem waren in der Flüssigkeit linsenförmige Körper vorhanden, die teils radial gespalten, teils innerlich vollständig homogen waren und Aggregatpolarisation zeigten — unverkennbar Umwandlungsprodukte ursprünglich tropfenartiger Bildungen.

Zum Vergleich wurde eine analoge Fällung ohne Agar in zwei Teile geteilt und der eine so, wie er war, der andere mit Agar versetzt stehen gelassen. Die zahlreichen grossen triklinen Krystalle des agarfreien Teils wandelten sich beim Stehen rasch in gut ausgebildete monokline Formen um; der nachträglich mit Agar versetzte Teil wurde alsbald flockig und locker und enthielt dann die tetragonalen und somatoiden Körper, die beobachtet wurden, wenn die Fällung von Haus aus bei Anwesenheit von Agar vorgenommen wurde. — Diese Effekte wiederholten sich im wesentlichen gleichartig in Bicarbonatlösungen.

Die Erscheinungen haben folgende, auch für die pflanzlichen Verhältnisse prinzipielle Bedeutung:

Durch Agarzusatz wird entsprechend einer gewöhnlichen Kolloidwirkung das Auftreten oder wahrscheinlicher das Auswachsen monokliner Keime unterdrückt und dadurch in dem Stadium, wo die erste Übersättigung aufgehoben wird, die Bildung des tetragonalen Hydrates begünstigt, dies fördert zugleich die Entwicklung der triklinen Verbindung im weiteren Verlauf der Abscheidung. Das Wachstum der letzteren wird, wie übrigens auch das der primär entwickelten tetragonalen Krystalle, u. U. etwas gestört, ihre relative Stabilität aber wohl durch die Unterdrückung monokliner Keime vergrössert. Die Wirkung des Kolloids macht sich erst bei der Umwandlung der instabilen Körper stärker geltend, indem hierbei

beträchtlich deformierte, abgerundete Körner oder Somatoide (vom „Scheiben"typus [vgl. $CaCO_3$, *K.* und *Egg*]) entstehen. Es entspricht dies offenbar der auch sonst vielfach beobachteten intensiven Wirkung kleiner Fremdstoffmengen auf topochemische Vorgänge.

Gelatine veranlasste auf den Platten das Auftreten eines feinen Keimherdes, wahrscheinlich von tetragonalem Hydrat; im Bodenkörper fanden sich trikline und tetragonale, gut entwickelte Krystalle neben geltropfenartigen Produkten.

Dextrin beeinträchtigte in saurer Flüssigkeit, ohne die Trihydratkeimbildung zu begünstigen, die Ausbildung der triklinen, in Bicarbonatlösung auch die der hier reichlicher auftretenden tetragonalen Krystalle, besonders aber auch die normale Formung der Umwandlungsprodukte der ersteren. — Stärke war so gut wie ohne Einfluss.

Zucker störte (bei 5% Gehalt) in saurer Lösung kaum die Entwicklung der grossen triklinen Krystalle, hatte dagegen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung von deren Umwandlungsprodukten, ebenso wie in Bicarbonatlösung schon auf diejenige der tetragonalen Krystalle, die abgerundet und schlecht entwickelt auftraten; in grösserer Konzentration (10%) war eine starke Störung der Krystallentwicklung und Neigung zur Bildung von unregelmässigen Aggregaten zu beobachten; auch die erste Keimbildung gab schon undefiniertes, hochdisperses Material (Fig. 17, Tafel III).

Fig. 18, Tafel III zeigt tetragenale Bipyramiden, die durch die Anwesenheit von Salep-schleim abgerundet wurden.

Alles in allem lässt sich die Wirkung der kolloiden und hochmolekularen Lösungsgenossen folgendermassen kennzeichnen: 1. kann eine Verschiebung zugunsten der primären Ausscheidung instabiler Formen eintreten (Agar), in der Hauptsache aber bleibt für das Auftreten einer Krystallart das p_H massgebend. 2. Die gute Entwicklung von primären Krystallen kann mässig beeinträchtigt werden. 3. Sehr stark beeinflussbar sind die sekundären Umwandlungsprodukte instabiler Körper. 4. Die Hervorrufung besonderer Flächenkombinationen an guten Einzelkrystallen (Habitusbeeinflussung) wurde nicht beobachtet, daher auch nicht das Auftreten von Formen, wie sie *Frey* als Pflanzenkrystalle abgebildet hat. — Man kann daraus wohl schliessen, dass den kolloiden Zellbestandteilen in der Pflanze nicht die entscheidende Rolle zufällt für die spezifische Oxalatausscheidung, soweit diese in dem Auftreten von Einzelkrystallen in bestimmter Ausbildungsart besteht, sondern dass mehr chemische Einflüsse durch molekular gelöste Stoffe für diese Richtung der Stoffgestaltung den Ausschlag geben müssen; die Rolle des p_H bei den vorstehenden Versuchen deutet dies bereits an.

2. Salzzusätze. Neutralsalzwirkung. — An dieser Stelle ist noch einmal auf das Verfahren einzugehen, das uns die trikline Form für die Analyse fast einheitlich lieferte: Die Fällung von verdünnter Calciumnitrat-Lösung mit Oxalsäure bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Kaliumnitrat.

Wir hatten diese Bedingungen empirisch vermittelt, wurden aber durch den erzielten Effekt an die klassischen Versuche *W. Ostwald*'s zur chemischen Affinitätsbestimmung erinnert, die bei der Einwirkung von HCl und HNO_3 auf Calciumoxalat eine Beschleu-

nigung der Auflösung und besonders eine Erhöhung der im Gleichgewicht gelösten Menge durch neutrale Salze ergeben hatte, wobei Kalium-Salze stärker als Natrium- und Ammonium-Salze, Nitrate stärker als Chloride wirksam befunden wurden[1]). *Ostwald* hat die beobachtete Neutralsalzwirkung bereits darauf zurückgeführt, dass sie die „Stabilität" (ein Begriff der mit *Berthollet*'s „cohésion" zusammenfalle) des verwendeten Calciumoxalats und damit die gelöste Menge ändere, und hat auch nachgewiesen, dass bei umgekehrter Anordnung (Fällung von Calciumchlorid mit Oxalsäure) ein löslicheres Produkt erhalten wird, dessen Zusammensetzung auf ein Gemenge von CaOx + 1 aq und CaOx + 3 aq hindeutet.

Die von uns benutzte Darstellungsmethode für das trikline Hydrat steht zu diesen Beobachtungen *W. Ostwald*'s zweifellos in Beziehung, insofern durch den Salzzusatz die Ausscheidung erschwert und auf eine instabilere Form gelenkt wird — offenbar durch Verzögerung der Keimbildung. Dass dies in unserem Falle zu dem instabilsten Hydrat führt, entspricht, nach den oben dargelegten Prinzipien, der diachronen Bildung und der Anwendung stark verdünnter $Ca^{\cdot\cdot}$-Lösung. — Es ist bemerkenswert, dass unser Verfahren sich aus denselben Erfahrungen über die Reihenfolge des Einflusses der Ionenarten ergeben hat, die *Ostwald* fand: Nitratlösung und $K^{\cdot}$-Zusatz erwiesen sich günstiger als Chloridlösung und $Na^{\cdot}$- bzw. $NH_4^{\cdot}$-Zusatz. — Nochmals sei hier betont, dass die von *Ostwald* festgestellte Instabilisierung des Monohydratbodenkörpers durch Neutralsalzzusatz in Verbindung mit unseren Ergebnissen recht deutlich macht, dass jedenfalls feinere chemische Wirkungen die Bildung der verschiedenen Hydrate regeln.

Andere Kationen. — Eine Anzahl von Versuchen, bei denen der $Ca^{\cdot\cdot}$-Lösung fremde Kationen in kleinen Mengen zugesetzt wurden, waren veranlasst durch Erfahrungen, die bei Calciumcarbonat über die Wirkung von solchen auf die Bildung einerseits von Somatoiden, anderseits des instabilen Hydrates und über Zusammenhänge zwischen beiden gemacht worden waren. Diesen entsprechend kamen einmal — als dem $Ca^{\cdot\cdot}$ nahestehende Ionen — $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$, sodann einige Schwermetallkationen ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$) zur Verwendung, — die letzteren weil sie durch Aufnahme in das Gitter von Calciumcarbonat-hexahydrat eine Stabilisierung dieses Körpers bedingen und ausserdem bei dessen Umwandlung die Ausbildung der Zerfallskörper durch das Auftreten kleinerer Mengen kolloider Hydrolysationsprodukte charakteristisch beeinflussen.

Effekte dieser Zusätze waren auch bei den Calciumoxalat-Ausscheidungen unverkennbar, und es liessen sich auch einige typische Züge in ihnen festhalten. Da sie aber im einzelnen durch die Mannigfaltigkeit auftretender Bildungen nicht sehr übersichtlich sind, sollen sie übergangen werden.

Eine durch geringen $Zn^{\cdot\cdot}$-Zusatz verursachte Drusenbildung, die über das tetragenale Hydrat geht, ist in Fig. 24, Tafel IV abgebildet.

[1]) J. pr. [2] **22**, 251 (1880); **23**, 209 (1881).

C. *Umwandlungsvorgänge. — Der Formenkreis.*

Die Umgestaltungen primärer Krystallarten werden zweckmässig in Verbindung mit den Ausbildungsweisen dieser selbst behandelt, da die bei der Umwandlung entstehenden Gebilde zum Teil erst von ihnen aus verständlich werden; beide zusammen machen den Formenkreis der bei den angewendeten Bildungsbedingungen beobachteten Calciumoxalat-Körper aus.

In den vorausgehenden Abschnitten wurden diese in der Hauptsache nur nach ihrer Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Krystallsystem gekennzeichnet; es handelt sich also nunmehr um die Formen, in denen die Krystallarten wirklich auftreten, sowie um Produkte, die nicht einheitliche Krystalle sind, sondern als individuell begrenzte und typisch gestaltete krystalline Aggregate den Somatoiden zugerechnet werden müssen.

Die Schilderung des Formenkreises vereinfacht sich dadurch, dass bei unseren Versuchen einerseits die Krystallindividuen in nur wenigen Formen auftraten, anderseits somatoide Körper angetroffen wurden, die sich einigermassen schematisieren lassen. Allerdings herrscht in einigen Gruppen der letzteren, wenn man ins einzelne geht, eine gewisse Mannigfaltigkeit. Aber die Besprechung und Abbildung aller Gebilde, die uns vorgekommen sind, würden nur von dem für unseren Zweck Wesentlichen ablenken; die tatsächlichen Unterschiede im Äusseren sind gering und selbst scheinbar grössere Abweichungen vom Schema fügen sich ungezwungen in das Gesamtbild ihres Bildungsprinzips.

Für die Beschreibung ist es zweckmässig, dass wir uns an Beobachtungen halten, die in zwei typischen Versuchen unter einfachsten chemischen Bedingungen gemacht und sehr oft wiederholt wurden; nach Bedarf werden sie durch Erfahrungen mit etwas abgeänderten Systemen ergänzt.

1. Beim langsamen Zufluss von 0,01-n. Ox'' zu 0,01-n. $Ca^{\cdot\cdot}$ (p_H = 5 — 2,5) treten in der oben beschriebenen Folge und Verteilung alle die Produkte auf, die für ausgesprochen saure, aber noch die Abscheidung von Calciumoxalat gestattende Flüssigkeiten typisch sind:

Erstens entstehen einheitliche, monokline, stark doppelbrechende Krystalle als primäre Bildungen, teils so klein, dass nur der Umriss einer sechsseitigen Fläche erkennbar ist, die als ein Pinakoid (110) (e) angesprochen werden kann; teils ein wenig grösser, so dass sich die Kombination mit den Prismen 1. und 2. Stellung annehmen lässt; ausserdem Zwillinge nach (e) mit scharf einspringenden Winkeln, von denen man das seitliche Pinakoid (010) (b) sieht; auf b ist schiefe Auslöschung von ca. 14° zu beobachten.

Andere, namentlich längsgestreckte und isometrische monokline Formen, wie sie *Frey* als Pflanzenkrystalle abgebildet hat, wurden bei keinem der Versuche gefunden.

Zweitens bilden sich etwas grössere Körper, die bei oberflächlicher Betrachtung als dieselben Krystalle mit abgerundeter Fläche e und

Zwillinge, auf b liegend, erscheinen können, sich aber als Gebilde von uneinheitlicher Struktur und einer gewissen Unbeständigkeit erweisen. Sie lassen schon unmittelbar, namentlich im Dunkelfeld ihren lamellaren Bau erkennen, löschen nicht einheitlich aus und zeigen ungleichmässige Interferenzfarben auf der gleichen Fläche. Nach der starken Doppelbrechung aber hat man es mit der monoklinen Form zu tun. Die äusseren Umrisse entsprechen etwa den Typen A und B in der Fig. 4.

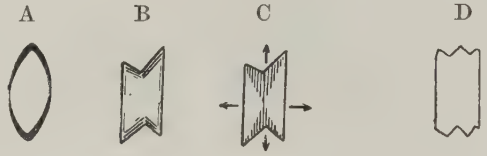

Fig. 4.

Die Körper B geben meist von der Mitte aus eine regelmässige Farbenfolge, die deutlich macht, dass sie in der Längsrichtung aus immer kürzer werdenden Schichten aufgebaut sind, so dass die Fläche sich nach oben wölbt. Das bedingt einen zweieckigen Querschnitt und diesen hat man in der Form A mit ihrem abgerundeten Umriss vor sich; die sichtbare Fläche entspricht auch in der Stärke ihrer Doppelbrechung dem Pinakoid e. An Objekten in gekippter Lage (in Glycerin-Gelatine) war diese Zusammengehörigkeit von A und B wiederholt festzustellen (Fig. 13, Tafel III).

Die unter C skizzierten ebenfalls häufigen Formen sind charakterisiert durch eine Einteilung in vier Felder, die sich paarweise entsprechen und in dem erhöhten Schnittpunkt der Diagonalen gipfeln. Die Felder zeigen Faserpolarisation, diejenigen, die den Längsseiten anliegen, die höhere Doppelbrechung gegenüber denen, die von den gewöhnlich zickzackförmigen[1]) schmalen Begrenzungslinien ausgehen.

Wir haben zuerst geglaubt, dass die Form unter B zu Objekten gehöre, die *Frey* als „Monohydrat-Zwillinge" (Figur 10 seiner Abhandlung) abgebildet hat. *Frey* nimmt an, dass diese Gebilde von Trihydrat-Keimen aus wachsen und ausserdem prinzipiell identisch sind mit den „überkreuzten Skeletten", die beim Vermischen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und Ox''-lösungen ausfallen. (Vgl. seine Figur 9.) Bei der Krystallisation sollen zuerst nur tetragonale Trihydratkeime entstehen, die zum Teil als solche weiterwachsen, zum Teil das stabilere Monohydrat zu Skeletten angliedern, bei langsamer Entwicklung aber den eigentümlichen Habitus des Monohydrats zurückgewinnen. „Alsdann verraten nur noch die beidseitig einspringenden Winkel, dass diese Krystalle Tr. H.-Kerne als Krystallisationszentren besassen."

Die vermuteten Beziehungen der von uns beobachteten Formen zu den von *Frey* skizzierten sind wohl tatsächlich vorhanden. Die genetischen Verhältnisse liegen indessen, jedenfalls in unserem Falle, aber wahrscheinlich auch bei dem von *Frey* betrachteten Formenkreise, der offenbar aus Einzelbeobachtungen zusammengestellt ist und nicht in seiner Entwicklung verfolgt wurde, anders:

„Überkreuzte Zwillinge" von der Art, wie sie *Frey* photographiert hat, werden bei Fällungen aus Lösungsgemischen leicht erhalten, auch neben und vielleicht sogar in Verbindung mit Trihydrat, aber sie sind wirkliche „Skelette", d. h. unausgefüllte Produkte übereilter Krystallisation und stehen ausserdem anscheinend Somatoiden eines häufigen

[1]) nicht, wie die Figur zeigt, nur einmal einspringenden!

Typus nahe, die als Störungsformen anzusehen sind und mit denen sie oft gleichzeitig auftreten. Wir konnten nie beobachten, dass diese Körper dort, wo sie einmal entstanden waren, sich in der Richtung der von *Frey* beschriebenen oder der von uns oben gemeinten Formen weiter entwickelten. Würde das doch auch Objekte geben, die, verglichen mit den gleichzeitig abgebildeten Trihydrat-Pyramiden und sonst angetroffenen monoklinen Formen, ganz ungewöhnlich gross wären! Des weiteren würde eine solche Entwicklung gar nicht zu den Veränderungen stimmen, die wir sonst feststellen konnten.

Nach unseren Beobachtungen stehen jene Körper A, B, C zu der instabilen triklinen Form, zum Teil vielleicht auch der tetragonalen, in einer Beziehung, die sich zunächst für die erstere hat verfolgen lassen.

Diese tritt in saurer Lösung ($p_H = 4$ und kleiner) bei niederer Temperatur u. U. in den verhältnismässig sehr grossen dünnen Tafeln auf, die oben der krystallographisch Charakterisierung zugrunde gelegt wurden. Bei 18—20° bilden sich i. a. kleinere und etwas dickere Tafeln mit vierkantigem trapezoiden Umriss und fast schon prismatischem Habitus; bei $p_H = 2-3$ beobachtet man regelmässig dickere, eigentümlicherweise meist mit der schmalen Fläche anwachsende Platten mit Rhombus-ähnlichen Flächen, schliesslich Individuen von fast würfelartigem rhomboedrischem Habitus. Nicht selten sind auch Zwillinge aus den dünnen, langgestreckten Tafeln und den derben isometrischen Krystallen.

Alle diese Formen erfahren beim Verbleiben in der sauren Reaktionsflüssigkeit eine rasche Umwandlung; speziell die grossen dünnen Tafeln sind nach 2—3 Stunden gewöhnlich vollständig verschwunden. In reinem Wasser sind sie länger haltbar und man kann die Änderungen über mehrere Tage verfolgen.

Die Umwandlung geht auf zweifache Art vor sich: entweder über die Lösung, wobei die Tafeln gleichmässig abgetragen oder unregelmässig angegriffen werden, oder innerhalb des Krystalls bzw. in dem ursprünglich von ihm eingenommenen Raum (Figg. 7, 8, Taf. II).

Im ersteren Falle bilden sich in der Umgebung oder in eingefressenen Buchten und selbst Löchern kleine regelrechte monokline Kryställchen und Zwillinge oder tetragonale Bipyramiden, die wesentlich grösser werden können (Figg. 2, 4, Taf. I). Die isometrischen Krystalle werden oft in der Mitte gleichsam durchgesägt, indem die Schnittspur sich mit winzigen monoklinen Kryställchen füllt.

Bleibt andererseits die Bildung von Umwandlungsprodukten auf den Raum des Krystalles beschränkt, so lassen sich mehrere Fälle unterscheiden:

An Stelle grosser Krystalle findet man ein Haufwerk, dessen äussere Umrandung oft noch die Form des ursprünglichen Krystalls erkennen lässt, bestehend aus den oben beschriebenen Körpern vom Habitus A, B, C, die nicht vollkommene Krystalle sind, aber den kleineren, regelrechten monoklinen Formen ähneln.

In Tafeln etwas unter mittlerer Grösse ($\sim 30 \times 6\,\mu$) können sich 2—3 Formen vom Typus B so entwickeln, dass sie die ganze Breite einnehmen und gleich orientiert sind.

In den würfeligen Individuen werden manchmal ganze Teile parallel gegeneinander verschoben und zugleich langsam umgewandelt.

Relativ kleine ($\sim 10 \times 3\,\mu$) prismatische Tafeln können als ganze in einen Körper B übergehen (Fig. 10, Taf. II). Hierfür scheint eine gewisse maximale Dimensionierung des Ausgangskrystalles nicht überschritten werden zu dürfen; denn wiederholt wurde beobachtet, dass eine grössere Tafel sich durch Auflösung verkleinerte und der Rest dann einheitlich zu einem Körper B wurde. Manchmal wurde ein solcher auch schon vorher im Innern angelegt, während sich der ihn umrahmende Teil des instabilen Teiles weiter ablöste.

Wir haben mehrmals die Entwicklung eines Krystalls zu einem Somatoid vom Habitus eines monoklinen Zwillings an einem bestimmten Individuum über längere Zeit verfolgt. Einige Male war es so, dass sich in einem der immer ganz klaren und scharfen instabilen Krystalle ein Sektor von der schmalen Kante her (die dabei zackig wurde) nach der Mitte hin ausbildete, was sehr scharf an der Änderung der Interferenzfarben gegenüber dem Rest erkennbar wurde; erst hernach entstand der gegenüberliegende Sektor.

Später traten die einspringenden Winkel auf und es war deutlich die gleichmässig abgestufte Schichtung zu sehen. Mehrmals konnte nur beobachtet werden, dass in den spitzwinkligen Ecken zuerst ein Zerfall des instabilen Krystallgefüges begann und dann auf einmal der zwillingsähnliche Körper da war.

So wie hier beschrieben, spielen sich die Erscheinungen unter Flüssigkeit (Wasser oder Mutterlauge) ab.

Im trockenen Zustande ist der trikline Körper ziemlich beständig, ebenso bleibt er unter Alkohol längere Zeit unverändert, obwohl auffiel, dass die Krystalle — möglicherweise infolge der Bildung einer oberflächlichen Schicht von stabilem Material — hernach in Wasser viel weniger leicht umgewandelt wurden.

Das Verhalten im Vakuum und beim Erhitzen wurde schon oben als Erkennungsmerkmal der Verbindung kurz beschrieben. Hier sei noch einiges hinzugefügt, was für die Morphologie des Calciumoxalats auch in der Pflanze wichtig zu sein scheint (Figg. 15, 16, Taf. III).

Bei 83—85° findet kurz nach dem Momente einer Isotropisierung, die sehr deutlich am Dunkelwerden zwischen gekreuzten Nicols in Hellstellung befindlicher Krystalle erkannt werden kann, und gleichzeitig mit dem Auftreten von Aggregatpolarisation eine hauchblattartige Verkrümmung der dünnen Tafeln und eine Aufspaltung der plattigen Krystalle in dünne Lamellen statt, während zugleich Quersprünge auf den Schichtflächen erscheinen, die sich im ganzen an eine einheitliche Richtung halten. Die rhomboederähnlichen Individuen werden in haarfeinen Linien parallel einer Kante angegriffen und spalten sich zum Teil ebenfalls in Lamellen, meist aber auch noch in diesen, so dass der ganze pseudomorphe Krystall als ein Faserpaket erscheint, das sich beim Einbringen in Wasser noch etwas auflockert.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd werden die Tafeln und Platten nach kurzer Zeit hochdispers: Sie sind dann bräunlichgelb in der Durchsicht und löschen nicht mehr scharf aus, sondern zeigen beim Drehen eine bewegliche dunkle Parabel oder bleiben überhaupt hell; manche sind dunkel in Lagen, wo sie vorher hell waren. Weiterhin treten dieselben Spaltungen und Verkrümmungen auf wie beim Erhitzen.

Das Verhalten zeigt in Übereinstimmung damit, dass die Verbindung in dünnsten Tafeln erscheinen kann, das Vorliegen von Schichtkrystallen an. Auf die Bedeutung, die wir dieser Tatsache und den Erscheinungen sonst beilegen, kommen wir unten zurück.

Bei Präparaten, die längere Zeit unter einer Wasserschicht beobachtet wurden, fiel auf, dass sich trikline Krystalle äusserlich oft nicht veränderten, aber starke Interferenzfarben, wie sie dem monoklinen Monohydrat eigen sind, zu zeigen begannen. Langsamer, aber noch deutlicher trat dies bei der Einbettung in Glycerin-Gelatine hervor und ebenso, als auf einer krystallbedeckten Platte zuerst eine dünne Agarschicht eingetrocknet und über dieser Wasser aufgebracht wurde.

Es kann also offenbar eine topochemische Umwandlung der instabilen Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form stattfinden.

Wie oben bemerkt wurde, sind auch die den monoklinen Krystallen und Zwillingen sich nähernden Körper („A" und „B") nicht ganz beständig; unter H_2O entstehen in ihrer Umgebung zwischen + Nicols hell aufleuchtende, also monokline Kryställchen, so dass man annehmen muss, dass in ihnen noch instabiles Material vorhanden ist, das allmählich herausgelöst oder umgewandelt wird.

Ebenso verändern sich unter H_2O die gefelderten Umwandlungsprodukte trikliner Täfelchen: Im Schnittpunkt der Diagonalen entwickelt sich manchmal ein tetragonales Kryställchen (auch in der Nachbarschaft treten tetragonale Kryställchen auf!), das dann aber zwischen gekreuzten Nicols hell aufleuchtet und sogar in der Form als monokliner Zwilling erkennbar wird. Auch hier liegt also offensichtlich ein mindestens noch teilweise instabiler Körper vor, der sich allmählich stabilisiert.

Alle diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass die somatoiden Produkte schliesslich in einheitliche monokline Krystalle übergehen können, deren Form sie schon von Haus aus bis zu einem gewissen Grade erreicht haben. Den vollständigen Ausbau in dieser Richtung haben wir nicht beobachtet; aber an Material, das lange unter Wasser im gut verschlossenen Gefäss aufgehoben wurde (bei Gelegenheit der Leitfähigkeitsmessungen) liess sich doch feststellen, dass äusserlich und optisch eine immer weitergehende Annäherung an die monokline Form sich vollzog.

Somatoide Körper (vom Typus B und C), wie sie in der Begleitung und als Umwandlungsprodukte trikliner prismatischer Tafeln beobachtet werden, haben wir wiederholt auch unmittelbar aus tetragonalen Bipyramiden bei saurem Medium in Stufen entstehen sehen. Auch wo die Umgestaltung solcher nicht selbst beobachtet werden konnte, musste man häufig nach der auffälligen Übereinstimmung in den Dimensionen vorhandener Bipyramiden und Somatoide annehmen, dass die Bildung der letzteren über erstere gegangen sei. Es ist danach sogar wahrscheinlich, dass von den neben triklinen Krystallen bei kleinem p_H auftretenden Körpern ebenfalls ein Teil diesen Weg gegangen sein kann. Hierfür spricht, dass sie oft dicker sind als die triklinen Tafeln, mit denen sie sonst in Beziehung zu bringen waren. Ihre Form lässt sich, halb von der Seite gesehen, einer ovalen Schnurrolle mit einer Rille vergleichen. Auf der flachen Seite zeigen sie die starken Interferenzfarben der monoklinen Krystalle, senkrecht dazu den Aufbau aus ungleich langen gewölbten Schichten, der oben beschrieben wurde.

Offenbar ist es so, dass beide instabile Krystallarten vorübergehend einen vollständigen Zusammenbruch ihres Gefüges erfahren, aus welchem sich eine Neuordnung entwickelt, die von den Gitterkräften der monoklinen Form gelenkt, aber nicht bis zu einem einheitlichen Gitter geführt wird.

2. Die diachrone Calciumoxalat-Ausscheidung aus einer $Ca(HCO_3)_2/CO_2$-Lösung ($p_H = 6 - 6{,}2$) verläuft unter sonst gleichen Umständen etwas anders. Die Erscheinungen sind denen im ausgesprochener sauren Medium prinzipiell analog, ergänzen aber das dort Beobachtete in einigen Punkten nicht unwesentlich.

Zunächst entsteht neben kleinen monoklinen Krystallen, die an Zahl zurücktreten, die tetragonale Verbindung, und zwar aus-

schliesslich in kleineren oder grösseren, im allgemeinen gut ausgebildeten Bipyramiden, die fast immer so liegen, dass sie im polarisierten Lichte dunkel bleiben; die Kombination von Prisma und Pyramide, die für Pflanzenkrystalle als häufig angegeben wird, wurde nie beobachtet[1]).

Beim Verbleiben unter der Reaktionsflüssigkeit, aber auch in reinem Wasser lösen sich die Bipyramiden teils langsam unter Zerfall auf, teils wandeln sie sich unter Beibehaltung geschlossener Formen oder unter Zerbröckelung in die monokline Verbindung um.

Neben den Bipyramiden treten im zweiten Stadium auch wieder reichlich trikline Tafeln in der vierkantigen Form auf. Sie sind nicht so gross und auch dünner wie in saurer Lösung; die isometrischen Krystalle vom Rhomboeder-Typus fehlen vollständig.

Die andere Ausbildungsweise der triklinen Form macht sich in Verbindung mit dem anders beschaffenen Medium ($p_H = 6$) in den Umwandlungserscheinungen bemerkbar, die schon während des Bildungsvorganges ansetzen.

Gewöhnlich finden sich von Anfang an neben den triklinen Täfelchen gleichmässig gestaltete Körper, die nach ihrem Umriss und der geraden Auslöschung zuerst für tetragonale Prismen mit „vorgezogenen Kanten" (Typus Schoenoprasum nach *Jaccard* und *Frey*) gehalten wurden, jedoch als selbständige Somatoide angesehen werden müssen (Figg. 6, Taf. I, 14, Taf. III). Sie zeigen eine ähnliche regelmässige, nach der Mitte zunehmende Schichtung, wie die Körper aus saurer Lösung, sind aber flacher und dünner; im Querschnitt, von der Seite gesehen, erscheinen sie als schmale abgerundete Stäbchen (Typus D in Fig. 4).

Unter Wasser treten im Innern und in der Nachbarschaft im polarisierten Lichte helleuchtende Pünktchen auf, die sich zu monoklinen Täfelchen entwickeln. Unter dem Deckglas wurden folgende Veränderungen beobachtet:

In der Mitte, d. h. an der dicksten Stelle, entstand ein Punkt, der zu einem monoklinen Kryställchen wurde; dann folgte die Aufteilung in Felder mit verschiedener Doppelbrechung; die Diagonalen entwickelten sich zu Furchen oder Rissen. Das Gebilde schien schliesslich aus etwas auseinandergezogenen Faserbündeln zu bestehen und auch sonst aufgelockert zu sein, entsprechend dem Umstande, dass in ihm weniger Material vereinigt ist, als in den dichteren Umwandlungsprodukten aus dicken Tafeln in saurer Lösung.

Da eine Umwandlung nach $F_{monokl.}$ vor sich gehen kann, muss der somatoide Körper ursprünglich tetragonal gewesen sein. Dies liess sich dadurch bestätigen, dass er, wenn eine Platte mit Somatoiden aufs neue in die Reaktionsflüssigkeit (Bicarbonat + zutropfende H_2Ox)

[1]) In NH_3-haltigen Lösungen traten gelegentlich Prismen mit „vorgezogenen Kanten" auf, wie sie *Frey* beschreibt, die gerade auslöschen. Figur 5a bei *Frey* bezieht sich, wie wir glauben, auf trikline Tafeln, die *Frey* danach auch unter den Händen gehabt hätte. Wir haben nie tetragonale Körper von solcher Grösse verglichen mit den Bipyramiden gefunden, während die Skizze gut auf die Umwandlung der ersteren passen würde.

gebracht wurde, nachträglich zu tetragonalen Formen weiter entwickelt werden konnte.

Die kleineren Somatoide heilten zu gut ausgebildeten Prismen aus, bezeichnenderweise mit einem „Kern" in der Mitte, wie es auch für Pflanzenkrystalle dieser Art beschrieben wurde (*Jaccard* und *Frey*); bei grösseren Individuen wurden nur die zackigen Enden und schärferen Schichtkonturen ausgefüllt. (Gleichzeitig traten hierbei neue Bipyramiden auf — ein Zeichen, dass man die Bedingungen für die Bildung der tetragonalen Form hatte.)

Dass der in Frage stehende Körper bei den gewählten Versuchsbedingungen wirklich, wie oben gesagt, unmittelbar aus kleinen triklinen Tafeln hervorgeht, wird erstens dadurch bewiesen, dass beide nebeneinander in ganz auffällig übereinstimmenden Dimensionen auftreten; besonders deutlich war das da, wo auf der gleichen Platte gelegentlich verschieden grosse trikline Tafeln vorkamen, die an einzelnen Stellen in gleicher Grösse konzentriert waren; an diesen Stellen entsprachen auch die Somatoide in der Grösse den triklinen Tafeln. — Zweitens konnte in Präparaten aus frischen Bodenkörpern die Umwandlung wieder unmittelbar verfolgt werden. Mitunter gingen trikline Tafeln bei einer Grösse, bei welcher sie sich sonst direkt umwandelten, in Lösung; ebenso lösten sich manchmal grössere Individuen gleichmässig auf, bis eine gewisse Grösse erreicht war, bei der dann die Umwandlung des Restes erfolgte.

Um zu sehen, ob im sauren Medium, wo die triklinen Täfelchen und flachen Prismen die monoklinen Gebilde A und B liefern, das tetragonale Somatoid als Zwischenstufe ebenfalls auftritt, wurde eine Platte mit triklinen Krystallen und Somatoiden in schwache H_2Ox gebracht: Über Nacht waren alle instabilen Tafeln verschwunden und statt ihrer nur monokline Kryställchen als gleichmässiger Untergrund vorhanden, die Somatoide aber kaum angegriffen.

Alle diese und noch einige andere ähnliche Beobachtungen lassen vermuten, dass der Alterungsgrad der instabilen Krystalle einen Einfluss darauf hat, auf welchem Wege ihre Umwandlung vor sich geht: Frische Krystalle mit vielleicht noch nicht vollständig verfestigter Ordnung oder Oberfläche gehen direkt in Somatoide über, etwas gealterte lösen sich eher auf. Auch macht es wohl einen Unterschied, ob die Krystalle auf einer Platte aufgewachsen oder frei in der Flüssigkeit gebildet sind.

4. Zusammenfassung.

Die Beobachtungen einerseits in den ausgesprochen sauren ($p_H = 2{,}5$), andererseits den schwachsauren ($p_H = 6{,}2$) Lösungen geben zusammengefasst ein sehr charakteristisches Bild, namentlich im Hinblick auf die Rolle, welche die trikline Form und zum Teil auch die tetragonale als instabile Vorformen für die Entwicklung typischer Gebilde spielen, und zwar auf der doppelten Grundlage ihrer speziellen Ausbildungsweise und ihrer Umwandlungsmöglichkeiten gemäss jener Ausbildungsweise und je nach dem Medium:

1. Der trikline Krystall kann unmittelbar in Körper übergehen, die man etwa als „Schrumpfungsskelette" bezeichnen kann, die wir aber wegen ihrer selbständigen äusseren Gestalt und inneren Gliederung zu den Somatoiden rechnen. Diese Somatoide bestehen bei $p_H = 2{,}5—4$ aus monoklinen, bei $p_H > 6$ aus tetragonalem Material. Sie sind in beiden Fällen verschieden gestaltet und hierauf sind von Einfluss

einerseits Grösse und Habitus des instabilen Ausgangskrystalls (die ihrerseits schon von dem p_H der Reaktionsflüssigkeit bestimmt werden), andererseits die Symmetrie der entstehenden tetragonalen oder monoklinen Kristallart.

Im sauren Medium können wahrscheinlich auch tetragonale Bipyramiden eine analoge Umwandlung wie trikline Tafeln unter diesen Bedingungen erfahren.

2. Von der triklinen Stufe aus kann es zu einer Bildung von regelrechten tetragonalen und monoklinen Krystallen kommen, und zwar durch topochemischen Umbau trikliner Krystalle oder durch Rekrystallisation, beziehungsweise Ausheilung zuerst entstandener disperser oder somatoider Umwandlungsprodukte derselben, oder durch Auflösung und Wiederausscheidung.

Diese Möglichkeiten haben sich im einzelnen folgendermassen verwirklicht gezeigt:

a) Trikline Tafeln nehmen (z. B. bei Aufbewahrung in nicht lösenden Medien — Glycerin-Gelatine, Alkohol, unter Agarhaut-) bei Erhaltung der äussern Form die optischen Eigenschaften monokliner Krystalle an. Unter geeigneten Bedingungen kann möglicherweise ein solcher topochemischer Umbau auch zu tetragonalen Körpern führen (z. B. wurde im ammoniakalischen Medium neben triklinen Täfelchen und aus ihnen hervorgegangenen Somatoiden tetragonale Prismen mit zweifelloser Beziehung zu den ersteren gefunden). In beiden Fällen entstehen also auf dem Umwege über die instabile trikline Form langgestreckte Formen der stabileren Stufen, die als primäre Reaktionsprodukte nicht beobachtet wurden.

b) Die Umwandlung trikliner und tetragonaler Formen liefert im sauren Medium regelmässige, gegliederte Körper, die noch nicht vollkommene monokline Krystalle sind, aber ihnen schon nahe stehen. Hierdurch wird offenbar ihre nachträgliche Umbildung in dieser Richtung auf dem Wege der Rekrystallisation erleichtert.

c) In schwach saurer, beziehungsweise alkalischer Flüssigkeit wachsen tetragonale Somatoide durch Molekelanlagerung zu Prismen aus.

d) Tetragonale Somatoide, aus triklinen Täfelchen hervorgegangen, wandeln sich unter Wasser in Aggregate monokliner Krystalle um, teils im Raum des ursprünglichen Körpers, teils durch Angliederung von Keimen aus unmittelbar anliegenden Lösungsschichten.

3. Über die Natur der sekundären Körper und der zu ihnen führenden Vorgänge lässt sich folgendes sagen:

Die „somatoiden Formen" wurden bei unseren Versuchsbedingungen nicht als „Entwicklungsskelette" beobachtet, wenn man so Gebilde bezeichnen darf, die durch übereiltes oder gestörtes Wachstum aus Lösung entstehen, sondern, wie oben bemerkt, höchstens als „Schrumpfungsskelette", die topochemisch aus einem instabilen Körper hervor-

gehen. Damit soll nicht als ausgeschlossen hingestellt werden, dass ähnliche Gebilde nicht u. U. auch auf erstere Art zustande kommen können. Denn auch bei der topochemischen Entstehung wird ihre Umgrenzung und Struktur weitgehend mitbestimmt bei den Eigentümlichkeiten der sekundären Stoffart, insofern diese den Somatoiden eine monokline oder tetragonale Krystallform „anstrebende" Gestalt erteilt (vgl. das Schema Fig. 5).

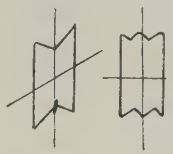

Fig. 5.

Aber die Umwandlungsreaktion wird bei der topochemischen Bildung doch von dem primären instabilen Krystall gewissermassen zusammengehalten, wie an der schrittweisen Entwicklung der „Sanduhrstruktur" usw. sichtbar wird. Infolgedessen erleichtert der topochemische Vorgang die Entstehung der charakteristischen Gebilde oder zum mindesten ihre gleichartige Gestaltung.

Die hier behandelten Tatsachen lassen sich noch mit einem ganz anderen Erscheinungsgebiet in Beziehung setzen, mit dem wir uns bereits ausführlicher beschäftigt haben und worauf ein Hinweis nicht unterdrückt sei. Die somatoiden Umwandlungsprodukte erinnern in ihrer äusseren Form und Struktur lebhaft an manche „Zersetzungsfiguren", die man namentlich als Verwitterungserscheinungen von Hydraten bei grösseren Krystallen vielfach beobachtet und untersucht hat[1]). Die charakteristische Gruppierung neugebildeter Substanz hängt dort, bei der „trockenen Zersetzung"[2]), ab von den Eigenschaften sowohl des primären als auch des sekundären Materials.

Bei den hier in Frage stehenden Krystallumbildungen unter Wasser sind die Erscheinungen wohl grundsätzlich die gleichen; nur findet entweder (bei grossen Krystallen) eine gleichzeitige Zerbröckelung des primären Krystalls zu Somatoiden statt, oder (bei kleinen Krystallen) die Umwandlung des gesamten primären Krystalls in ein Somatoid. Die „Verwitterungsfiguren" sind Somatoide, welche in die noch unzersetzte Krystallmasse eingefügt bleiben; die Umwandlungsprodukte der triklinen Calciumoxalat-Krystalle sind isolierte, für sich bestehende Gebilde analoger Art.

Wenn die Zerbröckelung grösserer Krystalle verhindert wird, z. B. dadurch, dass sie durch eine halbdurchlässige Wand zusammengehalten werden, so bleibt das in die kleinen Somatoide aufgeteilte monokline oder tetragonale Material in einer Ordnung und Orientierung, die eine nachfolgende Rekrystallisation der gesamten Masse auch über die Somatoidgrenze hinaus sehr erleichtern muss. Unter geeigneten Umständen kommt es dann wohl gar nicht erst zu einer merklichen Unterteilung in Somatoide, weil die Rekrystallisation zugleich mit dem Umwandlungsvorgang einsetzt.

[1]) Vgl. die in demselben Faszikel S. 978 auszugsweise erscheinende Arbeit von *Max Lüthi*, Dissert. Bern 1928; dort auch Literatur.

[2]) Vgl. hierzu besonders *Gaudefroy*, Bull. soc. franç. Minéral. **42**, 283 (1919).

Die „halbdurchlässige Wand" kann eine wirkliche, für Wasser durchdringliche, die Fortführung von gelöstem Calciumoxalat, jedoch unmöglich machende Hüllsubstanz sein (so, wie wir sie durch eine Agarhaut realisiert haben); sie kann aber auch schon durch die Phasengrenze selbst oder eine oberflächliche Umwandlungsschicht an ihr dargestellt werden; das Modell hierfür ist der trockene oder in Glycerin-Gelatine eingebettete Krystall, der Wasser nach aussen abgibt, während die zurückbleibende Substanz sich zu tetragonaler oder monokliner Ordnung umgruppiert.

Die Feststellung dieser Umwandlungsmöglichkeiten und Prinzipien erscheint uns höchst wichtig für die Beurteilung der Tatsache, dass in Pflanzen andere Ausbildungsweisen tetragonaler und monokliner Krystalle gefunden werden als im Versuch unter chemisch „naturnahen" Bedingungen, speziell grosse und langgestreckte Formen. Man sieht jetzt, wie unter solchen Bedingungen doch der in der Natur beobachtete Typus zustande kommen kann: Der schnell und bevorzugt nach einer Richtung wachsende instabile trikline Krystall vermag seinen sekundären Umwandlungsprodukten einen Habitus aufzudrücken, wie er an primär gebildeten Krystallen dieser Art absolut nicht beobachtet wurde. In der Bildung langgestreckter Formen kommt somit nicht eine Eigentümlichkeit der tetragonalen oder monoklinen Verbindung, sondern die ursprüngliche Wachstumsart der instabilen Vorform zum Vorschein. Ob bei ihrer Umwandlung die erstere oder letztere entsteht, hängt hauptsächlich vom p_H des Mediums ab.

Die Entwicklung der triklinen Form bedeutet zugleich, — wie übrigens mit entsprechender Einschränkung auch die von grossen tetragonalen Bipyramiden — dass in einem engen Bezirk grössere Mengen Material gespeichert und für nachfolgende Vorgänge bereit gestellt werden. Als ein solcher Reaktions-„Klein-Raum" ist schon der instabile Krystall selbst zu betrachten, da sich in ihm ja weitere Reaktionen abspielen können. Gerade die oben über solche Reaktionen angeführten Beobachtungen an triklinen Tafeln lassen die Bedeutung der Grösse des Reaktionsraums gut erkennen:

Der Umwandlungsprozess $F_{trikl.} \longrightarrow F_{tetrag.}$ oder $F_{monokl.}$ ist eine ortsgebundene Reaktion, die, wie die Theorie von *Ostwald-Langmuir-Volmer* annimmt und die Beobachtung lehrt, an der Grenze F_1/F_2 fortschreitet. Er wird u. U. von einer bestehenden Gitterordnung F_1 gelenkt, kann aber nur über ein kleines Raumgebiet regelmässig bleiben und zu einem einheitlichen Körper führen: Ist der Gesamtraum (der Krystall F_1) klein, so entsteht ein einzelnes Somatoid; ist er etwas grösser, so bleiben die sich zu mehreren bildenden Somatoide als Unterteilungsgebiete der gesamten reagierenden Masse gleichmässig orientiert, und es ist

ein nachfolgender Ordnungsvorgang, der die Teilstücke zu einheitlichen Krystallen verschweisst, erleichtert; ist er sehr gross, so bröckelt das Ganze zu „Somatoid-Haufwerken" auseinander.

Das Auftreten eines instabilen Krystalls bedeutet nun nicht nur in dem eben erörterten Sinne die Anlage eines beschränkten Reaktionsraumes; ein solcher wird vielmehr auch dadurch geschaffen, dass der Krystall diachron Material in seine unmittelbare Umgebung liefert und dadurch eine „Reaktionszone" entstehen lässt, in welcher die Bildung einer stabileren Substanz erfolgt. Bildet sich der instabile Krystall gar in einer Pflanzenzelle, so wird die reale Absonderung der Reaktionssphäre jene Verhältnisse nur noch ausgeprägter machen und die Zusammenhaltung gespeicherten Materials für Neugestaltungen noch mehr sichern.

Um womöglich einen gewissen Einblick in die Wirkungen zu erhalten, welche durch eine derartige Beschränkung der Oxalat-Bildung auf einen kleinen Raum in Verbindung mit diachroner Zufuhr der Reaktionskomponenten hervorgerufen werden, haben wir Versuche nach dem zweiten Verfahren angestellt, das oben kurz geschildert wurde.

D. *Diachrone Bildung von CaOx durch Umsetzung schwerlöslicher Salzkrystalle mit verdünnten Ionenlösungen.*

Um die Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + Ox'' \longrightarrow CaOx$ von schwer löslichen Verbindungen aus durchzuführen, wurden zwei Wege beschritten:

1. Einwirkung von Ox''-Lösungen auf Krystalle $[Ca^{\cdot\cdot}CO_3''] + Ox'' \rightarrow CaOx$
2. Einwirkung von $Ca^{\cdot\cdot}$-Lösung auf Krystalle von Metalloxalaten:
$$[Me^{\cdot\cdot}Ox''] + Ca^{\cdot\cdot} \rightarrow CaOx$$

Für die Auswahl der Verbindungen waren die Löslichkeitsprodukte massgebend, deren Vergleichung mit demjenigen von Calciumoxalat $(1 \cdot 8 \times 10^{-9})$ (18^0) die Möglichkeit einer Umsetzung voraussehen liessen und die zugleich quantitative Anhaltspunkte für diese diachronen Reaktionen in Systemen kleinster Konzentrationen lieferten.

Die Skala umfasste:

für $[Ca^{\cdot\cdot}]$:	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	: $6{,}1 \times 10^{-5}$	(18^0)
	$CaHPO_4$	: $5{,}6 \times 10^{-7}$	
	$CaCO_3$	: $0{,}99 \times 10^{-8}$	
für $[Ox'']$:	$MgOx$	: $8{,}5 \times 10^{-5}$	
	$LiOx$	?	
	$BaOx$	: $1{,}7 \times 10^{-7}$	
	$FeOx$	: $2{,}1 \times 10^{-7}$	
	$CuOx$	: $2{,}8 \times 10^{-8}$	
	$CdOx$	: $1{,}1 \times 10^{-8}$	
	$ZnOx$	: $1{,}3 \times 10^{-9}$	
	$(Ag_2Ox$	: $10^{-12})$	

Über die Ausführungsform fügen wir den oben gemachten Angaben noch folgendes hinzu:

Die schwerlöslichen Verbindungen wurden aus geeigneten Reaktionsflüssigkeiten auf Objektträgern zur Abscheidung gebracht. Um Versuchsplatten zu erhalten, auf denen gute Krystalle in passender Grösse und genügender Isolierung voneinander vorhanden waren und so fest sassen, dass sie sich beim Auswaschen, Trocknen und Einbringen in andere Lösungen nicht ablösten, war mitunter ein längeres systematisches Probieren erforderlich; hernach gestalteten sich aber die Versuche im ganzen einfach.

Die Bedingungen und Beobachtungen haben wir zur Bearbeitung der Ergebnisse wiederum in Tafeln zusammengefasst, die neben Zahlenangaben und sonstigen Daten schematische Skizzen der Ausgangskrystalle und Umsetzungsprodukte enthielten, von deren Wiedergabe wir aber aus denselben Gründen, die oben schon angeführt wurden, absehen, zumal auf eine Anzahl Einzelheiten aus dieser Versuchsreihe in anderem Zusammenhang zurückgegriffen werden soll.

Es muss bemerkt werden, dass diese Versuchsreihe vor der im Abschnitt B behandelten ausgeführt wurde; infolgedessen standen uns noch nicht die in letzterer gewonnenen Einblicke in die gegenseitigen Beziehungen der Abscheidungsformen zu Gebote; vor allem war uns die instabile trikline Krystallart und ihre Bedeutung noch nicht bekannt. Da die Befunde aber durch eingehende Journalbeschreibungen, Skizzen und Photographien festgehalten, ausserdem die Versuchsplatten aufgehoben worden waren, war eine genügende Beurteilung auch nachträglich möglich.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, deren Behandlung nochmals sehr ins Breite führen würde, stellen wir hier lediglich zwei Punkte fest:

1. Die Abscheidungsart von Calciumoxalat war bei diesen Umsetzungen ausgesprochen „reaktionsspezifisch“, und zwar sowohl hinsichtlich der Krystallart als auch der Ausbildungsweise der betreffenden Phase;

2. die Beobachtungen fügen sich denen bei diachroner Bildung im grossen Volumen verdünnter Lösung ungezwungen ein, sie differenzieren sich entsprechend den von Fall zu Fall andersartigen chemischen Bedingungen (Begleit-Ionen, Nachlieferungsgeschwindigkeit, engere oder losere örtliche Bindung der Reaktion).

Beachtungswert ist, dass das Auftreten der instabilen triklinen Krystallart auch hier in mehreren Fällen nachzuweisen, in anderen mit Sicherheit als Zwischenprodukt zu folgern war. Daher ergibt sich auch von hier aus die Berechtigung, sie in der oben diskutierten Weise bei der Beurteilung der pflanzlichen Oxalatbildung in Betracht zu ziehen.

IV. Bemerkungen zur pflanzlichen Oxalatabscheidung.

Im einleitenden Teil wurde betont, dass für uns nicht in Betracht kommen könnte zu den speziellen botanischen Fragen der Calciumoxalat-Bildung Stellung zu nehmen. Indessen ergaben sich im Vorausgehenden mehrfach ungewollt gewisse Ausblicke auf pflanzliche Vorkommnisse. Ohne unsere Grenzen überschreiten zu wollen, möchten

wir daher hier nochmals einige Punkte in unseren Beobachtungen hervorheben, an denen, wie wir glauben, eine teilweise veränderte Beurteilung der Verhältnisse in der Pflanze einsetzen kann.

1. Der wesentlichste Punkt ist die Rolle, die bei unseren durch Einfachheit der chemischen Voraussetzungen gekennzeichneten und durch die Art der Reaktionsführung „naturnahen" Versuchsbedingungen die instabile trikline Form als Vorstufe für andere Bildungen spielt. Ihr Auftreten ermöglicht, auf sekundärem Wege Wesenszüge in den Ausbildungsformen der stabilen Phase zu erhalten, die für Pflanzenkrystalle charakteristisch sind, aber — immer für unsere Bedingungen gesagt! — an primären Krystallen nicht gefunden wurden. Denn den von uns beobachteten monoklinen Krystallen fehlt vollständig die für jene typische „Neigung, sich nach der Zone e-b zu strecken" (*Frey*), den tetragonalen der prismatische Habitus und die Aggregationsfähigkeit. Die topochemische Umwandlung der häufig ganz ausgesprochen nach einer Richtung entwickelten triklinen Krystalle kann zu derartigen Gebilden führen, wie im vorigen Abschnitt geschildert wurde.

2. Von hier aus ergibt sich auch ein neuer Gesichtspunkt für die Frage der Bildung der sogenannten „Raphiden", die noch ziemlich rätselhaft erscheinen, vor allem auch, weil sie künstlich bisher nicht erzeugt werden konnten.

„Raphiden" nennt man in der Pflanzenanatomie, wie es scheint, im allgemeinen Krystallnadeln mit gerundetem Querschnitt, die meist zu Bündeln vereinigt und parallel zueinander gelagert sind, aber in recht mannigfaltiger Art auftreten können. Ihnen nahe stehen die „Styloiden", auch „Pseudo-Raphiden" genannt lange, monokline Prismen mit eckigem Querschnitt, ebenfalls oft parallel in Bündeln zusammengefasst und verschiedenartig ausgebildet.

Unter Gebilden, die wir als Illustration für den einen und andern Begriff in Abbildungen und in Pflanzenschnitten zu Gesicht bekamen, fand sich nun eine Anzahl von Typen, die es uns nicht nur als möglich, sondern als durchaus wahrscheinlich hinstellen, dass bei ihrer Gestaltung das Prinzip der topochemischen Umwandlung trikliner Krystalle in der Weise mitgewirkt hat, wie es für von uns beobachtete Fälle oben beschrieben wurde.

Die krystallo-chemische Grundlage dafür ist der „Schichtkrystall"-charakter des instabilen triklinen Hydrates, der es mit sich bringt, dass chemische Umwandlungen nach Gittergraden und Ebenen vor sich gehen und die Krystalle sich infolgedessen blättrig und nadelig aufspalten. Die Einbettung des ursprünglichen Krystalls in eine geeignete Kolloid-Substanz (Schleimmasse), die in das entstehende Gebilde eindringt, kann den Prozess zweifellos unterstützen. Analogien dazu an früher studierten Objekten aus anderem Material wären leicht beizubringen; wir weisen indessen hier nur auf zwei Abbildungen von *Netolitzky* in *Linsbauer*'s Handbuch hin, die das Gesagte belegen.

Die eine betrifft (S. 63, Abb. 16, 3 und 4) Raphiden in Symplocarpus foetidus und Dieffenbachia Seguine, wo uns die Beziehung der Raphiden je zu einer rhomboiden Tafel und zu einem würfel- oder rhomboederartigen triklinen Krystall, wie sie im stärker sauren Medium entstehen, unverkennbar scheint (Fig. 6).

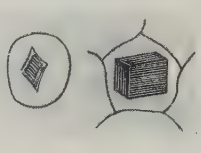

Fig. 6.

Beide Anordnungen entsprechen genau den Veränderungen, die wir z. B. bei vorsichtigem Wasserentzug aus dem triklinen Hydrat beobachtet haben.

Ein zweites Beispiel bezieht sich auf Styloidkrystalle in Eichhornia spezia (S. 70, Abb. 19), in dem wir ebenfalls beobachtete Formen des triklinen Hydrates mit Sicherheit wiederzuerkennen glauben, die natürlich als monokline Pseudomorphosen vorliegen (Fig. 7).

Fig. 7.

Die Zurückführung der Raphidenbildung auf die primäre Entstehung von langgestreckten, grossen instabilen Krystallen kann auch zur Beurteilung der Erscheinung beitragen, dass Raphidenpakete vielfach in einer kolloiden Hüllhaut angetroffen werden (*Netolitzky*, S. 39, Abb. 10).

Nach Beobachtungen, die früher beim Studium von $CaCO_3$-Krystallisationen gemacht wurden, kommen solche Hüllen dadurch zustande, dass eine Substanz von grossem Krystallisationsvermögen (wie $CaCO_3 \cdot 6\,H_2O$) bei ihrer Entwicklung in einem kolloidhaltigen Medium nicht angliederungsfähiges Material vor sich herschiebt und um sich verdichtet. Ein derartiger Vorgang wäre auch fast selbstverständlich, wo sich etwa ein trikliner Calciumoxalat-Krystall mit seiner grossen und einseitigen W. G. inmitten von Zellplasma entwickelt; die Hüllhaut hält dann die bei seiner Umwandlung entstehenden Teilstücke zusammen.

Wir betonen, dass der skizzierte Mechanismus, bei dem die primäre Bildung instabiler trikliner Krystalle beobachtet wird, nicht allen Fällen der Raphidenbildung zugrunde zu liegen braucht. Die Erscheinungen in diesem Gebiete sind so mannigfaltig, dass auch andere Vorgänge zu ähnlichen Effekten führen mögen.

Als Fingerzeig für einen solchen führen wir einen unserer Versuche aus der Serie der Krystallumsetzungen an, bei dem Gipsnadeln in Ox''-lösung (KHC_2O_4) gebracht wurden. Die Nadeln wandelten sich topochemisch in Calciumoxalat um, das hier in sichtbaren, wie am Spiess aufgereihten, monoklinen Kryställchen auftrat (Fig. 26, Taf. IV);

aber unter vielleicht wenig veränderten Umständen so dispers hätte sein können, dass es zu einer einheitlichen Raphide oder Styloide in der äussern Form einer Gipsnadel zusammengewachsen wäre. Nadel-Krystalle und „Schwalbenschwanz"-zwillinge, die an Gips erinnern, werden vielfach unter Styloiden und Raphiden angeführt.

Ähnliche Pseudomorphosierungen sind auch gewissermassen von der andern Seite her, nämlich nach H_2Ox enthaltenden oder liefernden organischen Fasergebilden, die sich mit $Ca^{\cdot\cdot}$ topochemisch umsetzen, denkbar.

Wir müssen den Botanikern zu entscheiden überlassen, wie weit die erörterten Tatsachen und Gedanken das Verständnis der pflanzlichen Oxalatausscheidungen fördern können. Uns kommt es lediglich darauf an, auf experimentell begründete Prinzipien der physikalisch-chemischen Stoffgestaltung aufmerksam zu machen, deren sich die Natur bedienen kann.

3. Eine andere mit der Bildung von Raphiden zusammenhängende Erscheinung wird von unseren Beobachtungen aus vielleicht auch neu beleuchtet: Die Tatsache, dass die Calciumoxalat-Ausscheidungen vielfach in besonderen Zellen vor sich gehen, die sich durch ihre Grösse auszeichnen und dass sich in solchen Zellen fast immer nur ein Individuum (Krystall oder Aggregat) vorfindet. Diese Erfahrung wird gewöhnlich so beschrieben, dass gewisse Zellen als Krystallidioblasten und Raphidenzellen prädestiniert sind; *Frey*, der sonst den Standpunkt vertritt, dass die Calciumoxalat-Abscheidung einfach da eintritt, wo sich die Ionen in Konzentrationen gemäss dem Löslichkeitsprodukt begegnen, sagt, dass in diesem Falle „aktive Lokalisation" durch die Pflanze vorliegt.

Nach unseren Beobachtungen über die Keimbildung und Entwicklung bei diachroner Stoffzufuhr und bei Berücksichtigung der Bedeutung, die dem kleinen begrenzten Reaktionsraum bei dem Stoffbildungsprozess zugeschrieben werden muss, glauben wir eine andere Betrachtungsweise zur Diskussion stellen zu dürfen:

Das „Kleinraum"-Prinzip ist für Reaktionen in Zellen sehr real verwirklicht. Handelt es sich um die Calciumoxalat-Ausscheidung, so ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines ersten Keimes bei gleicher Übersättigung für den grösseren Kleinraum (also die grössere Zelle) grösser als für den kleineren (also die kleinere Zelle). Zugleich stellt der grössere Raum mehr Material zur Entwicklung einer Form mit grösserer W. G. zur Verfügung. Die Folge ist, dass sich in der grösseren Zelle häufiger ein Keim bilden und auch leichter zu schnell wachsenden instabilen Formen auswachsen kann. Mit dem schnellen Verbrauch des gelösten Calciumoxalats durch die Krystallbildung entsteht ein Diffusionsgefälle von den kleineren zu den grösseren Zellen, so dass sich für jene die Chance der Keimbildung noch mehr vermindert, das Wachstum des instabilen Krystalls in der grösseren Zelle dagegen längere Zeit befriedigt werden kann.

Mit der Entstehung des instabilen Krystalls ist dann nach dem Vorhergehenden auch die Voraussetzung für die Bildung von tetra-

gonalen und monoklinen Umwandlungsprodukten und von Raphiden gegeben.

Grundsätzlich liegt in dieser Auffassung eine gewisse Umkehrung des Standpunktes, insofern für die Calciumoxalat-Ausscheidung vorbestimmte oder auserwählte Zellen nur in dem Sinn angenommen werden, dass grosse Zellen für die Keimbildung und Entwicklung instabiler trikliner Krystalle günstiger gestellt sind als kleine. — Auf weitere Einzelheiten, die sich im Sinne unserer Anschauung speziell im Anschluss an Ausführungen von *Frey* diskutieren lassen, wollen wir hier nicht eingehen.

4. Wir führen schliesslich nur noch einige Beobachtungen aus der Untersuchung von *Jaccard* und *Frey* an, die uns Anzeichen dafür zu geben scheinen, dass das instabile trikline Calciumoxalat nicht nur für die Bildung von langgestreckten Pflanzenkrystallen und Raphiden Bedeutung hat, sondern auch bei anderen Bildungsformen mitspielt, die zum Artmerkmal werden.

Das Auftreten und die Umwandlungen der triklinen Form entsprechen der Stufenregel. Dass diese auch für die Oxalatbildung in der Pflanze nicht nur das energetisch Mögliche beschreibt, sondern tatsächlich das Geschehen beherrscht, ist für die Stufe $F_{tetr.} \longrightarrow F_{monokl.}$ von *Frey* schon früher gezeigt worden. (Vgl. Fig. 6 seiner Abhandlung [Allium rotundum].) Auch in dem Material von *Jaccard* und *Frey* finden sich Beispiele, die nach den Zeichnungen ziemlich deutlich den Erscheinungen entsprechen, die wir bei der Umwandlung von tetragonalen Bipyramiden beobachtet haben, so dass wir in diesem speziellen Falle eher auf die Stufenfolge

$$Ca^{\cdot\cdot}/Ox'' \text{ Lösung} \rightarrow F_{tetr.} \rightarrow \text{Lösung} \rightarrow F_{monokl.}$$

als auf die Verzweigung

$$Ca^{\cdot\cdot}/Ox'' \text{ Lösung} \begin{cases} \nearrow F_{tetr.} \\ \searrow F_{monokl.} \end{cases}$$

schliessen möchten (vgl. z. B. Fig. 3, Typus ursinum), obwohl die letztere nach unseren Bemerkungen über den „Formenkreis" als Bildungsform an sich durchaus möglich ist.

Andere Ausbildungsformen und Fälle gleichzeitigen Auftretens zweier Krystallarten scheinen uns - wieder in Übereinstimmung mit direkten Beobachtungen von Umwandlungsvorgängen — ebenfalls besser verständlich zu werden, wenn man nicht mit *Jaccard* und *Frey* annimmt, dass die „Ausbildungsbedingungen derart sind, dass bald Trihydrat, bald Monohydrat entsteht", sondern noch auf die weitere Stufe der primären Bildung von $F_{trikl.}$ zurückgeht. Das gilt z. B. für den Typus Sphaerocephalum, wo „grosse drusen-ähnliche Trihydrat-Konglomerate" (je eines in einer Zelle!) auftreten. Wir vermuten hier, dass die typischen Gebilde aus grossen triklinen Krystallen durch Zerfall und Ausheilung, bzw. Fortentwicklung der tetragonalen Somatoide (Typus „D") entstanden sind; denn experimentell konnten wir bei $F_{tetr.}$ keine Neigung zur Bildung von Aggregaten feststellen. Wo solche sich bei Anwesenheit von Kolloiden andeuteten, trat zugleich Abrundung der einzelnen Krystalle auf.

Im Typus Schoenoprasum (Fig. 5) bei dem „die Trihydrat-Prismen" an Stelle der Pyramiden napfförmige Vertiefungen besitzen, glauben wir mit Sicherheit in der Ausheilung begriffene tetragonale Somatoide, die ihrerseits aus triklinen Tafeln hervorgegangen sind, wieder zu erkennen. — Unser besonderes Interesse erregte auch der Typus Ampeloprasum (Fig. 7 a und b), wo in der Wildform Trihydrat-Prismen, in der Kulturform Monohydrat-Tafeln auftreten — in beiden Fällen ein „Kern" in der Mitte jeden Krystalls. Wir halten für möglich, dass auch diese Gebilde zu der triklinen Form, bzw. zu den je nach den Bedingungen (p_H!) aus ihr entstehenden Somatoiden von „Sanduhr"-struktur mit ihren Kryställchen im Schnittpunkt der Diagonalen in Beziehung stehen und aus ihnen durch Rekrystallisation hervorgegangen sind, der Kern aber eben jenes zentrale Kryställchen ist.

Die Skizze von *Frey* für den Typus montanum (Fig. 8a) legt uns angesichts einiger uns sehr geläufig gewordener Umwandlungserscheinungen den Gedanken nahe, dass die relativ grossen dünnen Monohydrat-Blättchen mit ihren fehlenden Krystallformen und abgerundeten Ecken (die nach *Jaccard* und *Frey* zeigten, „dass das Monohydrat mehr Mühe hat zu krystallisieren") Reste von in Auflösung begriffenen triklinen Tafeln sind, von denen sich die kleinen tetragonalen Formen genährt haben. — Wenn ihre starke Doppelbrechung, die hervorgehoben wird, wirklich die von Monohydrat ist, müssten die Reste topochemisch zu $F_{monokl.}$ umgewandelt sein. Das ist durchaus möglich, doch könnten die Interferenzfarben statt der sehr dünnen Individuen der monoklinen Form wohl sogar etwas dickeren der triklinen selbst angehören.

Schluss.

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Meinung begonnen, dass es nach den sonst über Bildungsformen gesammelten Erfahrungen eine verhältnismässig leichte Spezialaufgabe sein werde, die physikalisch chemische Morphologie des Calciumoxalats in ihren Grundzügen klarzustellen und damit zugleich die sachgemässe Beurteilung seiner Ausbildungsweisen in Pflanzen anzubahnen. Es wurde erwartet, dass es sich im wesentlichen um die Feststellung einfacher Beziehungen zwischen Krystallisationsbedingungen und einerseits zwei Hydratationsstufen, andererseits dem Habitus der Individuen handeln werde. Das Problem hat sich als verwickelter herausgestellt, insofern sowohl die chemischen als auch die morphologischen Bildungsvorgänge schon unter einfachen experimentellen Bedingungen ein ziemlich vielseitiges Bild ergaben und die typischen Pflanzenvorkommnisse weder der Grösse noch der Gestalt nach unmittelbar in den präparativen Produkten vorgefunden wurden.

Gleichwohl glauben wir, dass unsere Untersuchung einen Schritt vorwärts bedeutet für die Lösung der Aufgabe, spezifische Bildungsformen auf definierte physikalisch-chemische Bedingungen zurückzuführen. Denn sie hat erstens Prinzipien und Mechanismen in ihrer Wirkungsweise aufgedeckt, die im Versuch und in der Natur gleichermassen die Bildungsprozesse beherrschen; und hat zweitens gelehrt, als das typische und eigentliche vergleichbare Produkt der Bildungsprozesse im einen und andern Falle einen Formenkreis verwandter Gebilde anzusehen, die unter scheinbar gleichen, jedenfalls einander nahen und gegenseitig von einander abhängigen Bedingungen entstehen.

Zum vorläufigen Abschluss unserer Studie kennzeichnen wir hier nochmals den Standpunkt, den wir zu der Frage der Abscheidungsform von Calciumoxalat einnehmen und geben damit zugleich die Abgrenzung unserer Betrachtungsweise gegenüber den bisherigen Einstellungen zu dem Problem.

Die Ausbildungsformen von Calciumoxalat verdanken ihr Interesse unzweifelhaft ihrer Mannigfaltigkeit und Spezifität in Pflanzen. Es ist natürlich, dass man sie infolgedessen in erster Linie unter botanische Gesichtspunkte gestellt hat. Das Extrem in dieser Beziehung ist wohl, dass die Erscheinungen mit Wirkungen des Zellkerns oder biologischen Zwecken in Verbindung gebracht wurden. Das physikalisch-chemische Extrem dazu ist ihre Beurteilung auf Grund der Phasenlehre, also im Hinblick auf das thermodynamische Gleichgewicht, in welchem sich die verschiedenen Verbindungen und ihre Komponente befinden können. Die Feststellungen hierüber werden dann ergänzt durch rein empirische Angaben über die Bildungsbereiche und Haltbarkeitsbedingungen der festen Phase; das Augenmerk konzentriert sich somit auf die chemisch und krystallographisch unterscheidbaren Hydratstufen.

Von ungleich grösserem Interesse ist aber die Mannigfaltigkeit der Ausbildungsweisen, in denen die festen Phasen auftreten können; denn sie vor allem sind im pflanzlichen Vorkommen spezifisch für Gattung, Art, Organ und zum Teil überhaupt für das in einer Pflanze gegebene physikalisch-chemische System. Wir haben daher statt der Betrachtung der Gleichgewichtsformen diejenigen der Bildungsformen in den Vordergrund gestellt.

Eine Bildungsform ist i. a. keine Gleichgewichtsform, denn eine solche liegt eigentlich erst im einheitlich und gleichmässig entwickelten Krystall vor. — Verschiedene Bildungsformen des gleichen Stoffes sind „phasenidentisch"; wo ein Stoff in verschiedenen festen Phasen auftritt, ordnen sich Bildungsformen also diesen unter. Im Schema der Calciumoxalat-Formen, das z. B. *Frey* aufstellt (S. 46) ist das befolgt. Aber ein solches System ist in der Hauptsache anatomisch, vom Objekt aus gewonnen, — entsprechend der Art, die für die Behandlung der Erscheinungen seit je üblich war; es hilft nichts zum Verständnis der verschiedenen Formen und der Ursache ihres Auftretens.

Die rationelle Beschreibung derselben ist nur möglich, wenn man vom Bildungsvorgang ausgeht, der sie hervorbringt; denn es gehört zum Wesen der Bildungsformen, dass sie nur durch diesen entstehen und nicht gegenseitig ineinander überführbar sind. Die typischen Oxalatbildungen werden — beim Versuch und in der Pflanze — nur durch den Entstehungsprozess geformt, und dieser ist gekennzeichnet durch die funktionelle Kombination chemischer und physikalischer Momente, die eine spezifische Einheit darstellt und sich eben in der Bildungsform auswirkt, in der Pflanze aber obendrein noch in das biologische Geschehen eingefügt ist.

So wird die Mannigfaltigkeit der Calciumoxalat-Formen eine ausgesprochen chemische Angelegenheit; denn die massgebendsten

Faktoren im Komplex der Bildungsbedingungen sind, wie schon im einleitenden Teil ausgeführt wurde, chemisch zu betrachten. Das gilt für die Phasenbildung, denn das Auftreten einer bestimmten festen Phase bedeutet das Entstehen einer bestimmten Verbindung und wird ausserdem von chemischen Umständen geleitet. Es gilt ebenso für die Phasenumwandlung, die molekularen Einflüssen vom äussern Medium und vom Krystallzustand her unterliegt, und nicht minder für die körperliche Ausgestaltung einer Phase, die von der Keimbildung und der W. G. (der absoluten des ganzen Krystalls und der relativen der einzelnen Flächen) bestimmt wird, — Grössen, die sich ebenfalls in vielfaltiger Abhängigkeit von chemischen Umständen befinden.

Die Beachtung dieser Verhältnisse führt zum Verständnis nicht nur einzelner typischer Formen, sondern wohl auch der Ursache der Unterschiede, die noch für die Produkte unserer Versuche gegenüber den Erscheinungsweisen von Calciumoxalat in der Pflanze bestehen. Nachdem als wesentlich zu berücksichtigende Bedingungen die diachrone Reaktionsweise, der Kleinraum und das topochemische Moment in die Versuchsausführung und die Betrachtung eingeführt wurden, sind jene Ursachen wohl weniger in grundsätzlich anderen Vorgängen als im Grade und der Art ihrer Verwirklichung zu suchen; mit andern Worten in Unterschieden der Intensität und Ansatzweise, mit der sich die einzelnen Faktoren am Zusammenwirken beteiligen.

Hierbei kommt physikalischen Umständen (wie mechanischer Diffusionsbehinderung oder -begünstigung durch die strukturelle Beschaffenheit von Zellwandungen oder dergleichen) wahrscheinlich eine geringere Bedeutung zu als chemischen Mechanismen für die Lieferung der reagierenden Substanzen. So glauben wir, im Gegensatz zu dem, was gewöhnlich angenommen wird, auch nicht, dass kolloide Zellinhaltsstoffe (Schleime) auf Grund eben ihres kolloiden Zustandes oder in der Art von Lösungsgenossen für den Habitus der Krystalle und sonstigen Ausbildungsweisen der krystallinen Körper (ausser vielleicht bei der Raphidenbildung, vgl. die Bemerkung hierüber) verantwortlich zu machen sind.

Die Versuche mit kolloiden Stoffen haben immer nur zu Beeinträchtigungen der sonst charakteristischen Einzelkrystallart geführt. Sehr möglich ist aber, dass die Komponenten der Calciumoxalat-Bildung durch chemische Wechselwirkung mit ihnen in Zustände gebracht werden, die den Reaktionsablauf regulieren und dadurch die auffallende Konstanz der Erscheinungen bedingen. Das würde ganz dem entsprechen, was man sonst vielfach als Grundlage fein abgestufter Bildungsformen hat nachweisen können. Bei solchen „Zuständen" denken wir an alle Arten von Bindungen, die die Komponenten $Ca^{\cdot\cdot}$ und Ox'' eingehen können, um hernach von solchen Körpern aus in

die Reaktion geliefert zu werden: Adsorptions- und Komplexverbindungen, instabile Gittergefüge usw.

Diese Möglichkeiten dürfen auf keinen Fall ausser Acht gelassen werden, wenn wir uns auch noch nicht mit ihnen befassen konnten. Berücksichtigt man sie aber, so wird im Gesamtkomplex der Bildungsbedingungen ein spezifisch „chemisches Restphänomen" ausgesondert. Es führt teils in eine Chemie kleinster Konzentrationen (wegen des kleinen Löslichkeitsproduktes von Calciumoxalat), teils zur Untersuchung der Rolle, die Zwischenverbindungen bei den in den Pflanzen vorliegenden Systemen für die Calciumoxalat-Bildung spielen. Beobachtbare Effekte werden von diesem System aus auch wieder zustande kommen durch das Prinzip der diachronen Bildungsweise in Verbindung mit dem Prinzip der Kleinraumreaktion, deren Bedeutung bei unseren Versuchen so deutlich zu Tage getreten ist.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion $Ca^{\cdot\cdot} + Ox'' \longrightarrow CaOx$ führt im Versuch zu unterschiedlichen, für bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen typischen Formen des Produktes; anderseits entsteht Calciumoxalat als pflanzlicher Ausscheidungskörper durch einen rein anorganisch aufzufassenden, aber doch in organische Vorgänge eingegliederten Prozess ebenfalls in verschiedenen Formen, die für bestimmte Gattungen und Arten oder Organe spezifisch sind. Durch diesen Parallelismus kommt den „Bildungsformen" der Verbindung ein besonderes Interesse zu.

2. Die Verschiedenheiten der Calciumoxalat-Bildungen können einerseits in der chemischen Zusammensetzung und der dieser entsprechenden Zugehörigkeit zu verschiedenen Krystallklassen, anderseits im Habitus von Einzelkrystallen oder in typischen Aggregationsweisen von solchen liegen. Den chemisch und krystallographisch unterscheidbaren Phasen entsprechen natürlich Unterschiede der thermodynamischen Stabilität, die für jedes System als Funktion von Temperatur und Konzentration durch die Phasentheorie festlegbar ist. Für die Erscheinungen aber sind wichtiger als die Stabilitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse der Phasen die tatsächlichen Entstehungs- und Umwandlungsmöglichkeiten der verschiedenen Formen und die Verknüpfung ihrer von Fall zu Fall charakteristischen Ausbildung mit den speziellen Umständen ihrer Bildung.

3. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in welcher Weise die Form der Calciumoxalat-Abscheidung unter chemisch übersichtlichen und einfachen Voraussetzungen (einfache Reaktionskomponenten, bestimmtes p_H der Flüssigkeit, verdünnte Lösungen, gewöhnliche Temperatur) von den Bildungsbedingungen abhängen, wenn in die letzteren gewisse Eigentümlichkeiten des Reaktionsablaufs eingeführt werden, die für chemische Vorgänge in der Natur vielfach

bezeichnend sind. Hierzu gehören die örtliche Bindung der Reaktion (topochemische Momente), die allmähliche Zuführung von Reaktionskomponenten (diachrone Reaktionsweise), die Beschränkung der Reaktion auf kleine Räume (Kleinraumprinzip).

Diese Prinzipien waren in den Versuchen auf verschiedene Weise verwirklicht. Als besonders bedeutungsvoll erwies sich die diachrone Reaktionsführung, die auf zwei Wegen bewerkstelligt wurde:

A) Durch langsamen Zufluss einer Ionenart (beispielsweise Ox'') zu einem grossen Volumen verdünnter Lösung der anderen (im Beispiel $Ca^{\cdot\cdot}$);

B) Durch Umsetzung schwerlöslicher, $Ca^{\cdot\cdot}$ oder Ox'' enthaltender Krystalle mit den entsprechenden Gegenionen in Lösung.

4. Die Versuchsserie A) gab einerseits einen Einblick in die Rolle, welche Keimbildung und Krystallwachstum in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrade und bei geregelter Nachlieferung von Substanz für die Bildung bestimmter Verbindungen spielen; anderseits wurde in ihr eine bisher nicht bekannte Krystallart aufgefunden, die im Bereich niederer Temperatur instabil ist gegenüber den beiden bisher bekannten Verbindungen, dem tetragonalen Trihydrat und dem monoklinen Monohydrat. Die neue Form ist aller Wahrscheinlichkeit nach triklin und entspricht vermutlich einer mittleren Hydratstufe ($2\frac{1}{2}[?]\ H_2O$); sie ist als Festkörper leichter dissoziierbar und zugleich löslicher als die beiden anderen Hydrate.

Die drei Krystallarten stufen sich nach ihrer Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit in der Reihenfolge ab:

Keimbildungsgeschwindigkeit: triklin < tetragonal < monoklin
Wachstumsgeschwindigkeit: triklin > tetragonal > monoklin

Der Abscheidungsverlauf gestaltet sich daher bei diachroner Durchführung der Reaktion folgendermassen:

Bei langsam steigender Übersättigung scheiden sich zuerst je nachdem monokline oder tetragonale Kryställchen in relativ kleiner Zahl ab, bis sprunghaft reichliche Keimbildung erfolgt und nunmehr wesentliche Übersättigung nicht mehr möglich ist. Wird durch ständige Nachlieferung kleiner Mengen von Reagens die Konzentration nicht höher über der Sättigung für die trikline Form gehalten, als dass deren Wachstumsgeschwindigkeit der Stoffzufuhr nachkommt, so entwickeln sich bevorzugt grosse Krystalle derselben. Bleibt die Konzentration nicht ganz auf der für die Bildung von $F_{trikl.}$ nötigen Höhe, so gewinnen die tetragonalen Keime an Möglichkeit der Entwicklung, bis schliesslich mit abnehmender Gesamtkonzentration des Systems die beträchtliche Keimbildungsgeschwindigkeit von $F_{monokl.}$ die Oberhand behält.

5. Ausser von den genannten Umständen wird das Auftreten einer der drei Verbindungen vor allem durch das p_H des Mediums beeinflusst. In ausgesprochen saurer Lösung ($p_H = 2,5 - 5$) bildet sich neben $F_{monokl.}$ reichlich $F_{trikl.}$ in u. U. sehr grossen Krystallen; in ganz schwach

saurer Lösung ($p_H = 6$) treten neben kleineren triklinen tetragonale Krystalle in den Vordergrund; in alkalischem Medium ($p_H = 8$) überwiegen die letzteren ohne gänzlich die triklinen (und auch monoklinen) zu verdrängen.

Insgesamt liegen die Bedingungen für gleichzeitige Entstehung der drei Phasen nahe beieinander; „diachrone" Stoffzufuhr aber kann sie zugunsten der Bildung der instabilen Formen von kleinerer Keimbildungsgeschwindigkeit, jedoch grösserer Wachstumsgeschwindigkeit verschieben. — Temperaturerniedrigung begünstigt in Flüssigkeiten von kleinem p_H das Auftreten von $F_{trikl.}$, in solchen von grösserem p_H die von $F_{tetrag.}$.

6. Anwesenheit von Fremdionen (einschliesslich H^+ in den durch die angegebenen p_H-Zahlen gezogenen Grenzen) kann charakteristische Habitusbeeinflussungen von Einzelkrystallen, speziell $F_{trikl.}$, zur Folge haben; für $F_{tetrag.}$ wurden soche unter den Bedingungen der Versuchsreihe A nicht, für $F_{monokl.}$ nur in geringem Umfange beobachtet.

Kolloide oder hochmolekulare Lösungsgenossen veranlassten bei unseren Versuchen keine Änderungen der Flächenkombination an Einzelkrystallen, sondern Abrundungen der Formen und Krystallisationsstörungen oder wenig charakteristische Aggregationen.

Bei der diachronen Bildung von Calciumoxalat durch topochemische Umsetzung von schwerlöslichen Salzkrystallen (Verfahren B, vgl. unter 3.) war die Abscheidungsform ausgesprochen reaktionsspezifisch hinsichtlich der Krystallart und der Ausbildungsweise der betreffenden Phase.

7. Von grösster Wichtigkeit für die Ausgestaltung der Calciumoxalat-Formen sind die Umwandlungsvorgänge der instabilen Phasen, speziell der triklinen. Die Phasenverwandlungen können über die Lösung gehen oder sich topochemisch unmittelbar im Raum der instabilen Krystalle vollziehen. Auf welcher Stufe (tetragonal oder monoklin) sie primär Halt machen, hängt vom p_H des Mediums ab.

Die topochemisch entstehenden Gebilde sind nicht von vornherein gut entwickelte Krystalle, wie sie von den instabilen Krystallen aus durch Auflösung und Wiederausscheidung entstehen können, sondern müssen als gegliederte und individuell abgegrenzte Körper besonderer Art, d. h. als „Somatoide", angesehen werden. Ihre Gestalt wird weitgehend vom Ausgangskrystall bestimmt, der den Reaktionsraum vorschreibt; indessen stellen sie im vorliegenden Falle vielfach Objekte dar, die man wohl speziell als „Schrumpfungsskelette" bezeichnen kann, insofern sich in ihnen bereits die Symmetrieverhältnisse der ihnen zugrunde liegenden neuen Krystallphase auswirken. Sie können weiterhin durch Rekrystallisation oder Ausheilung zu regelrechten tetragonalen und monoklinen Krystallen werden. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass der schnell und bevorzugt nach einer Richtung zu grossen Individuen wachsende instabile trikline Krystall seinen sekun-

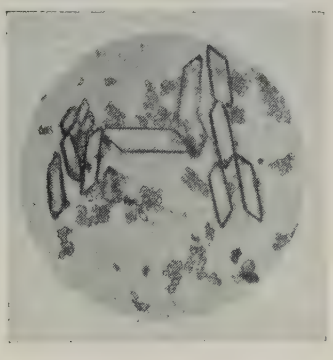

Fig. 1

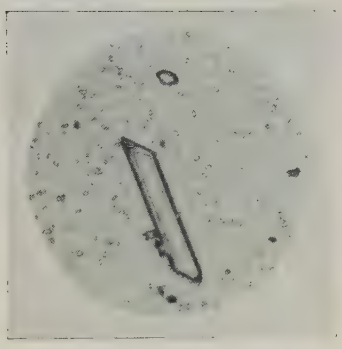

Fig. 2

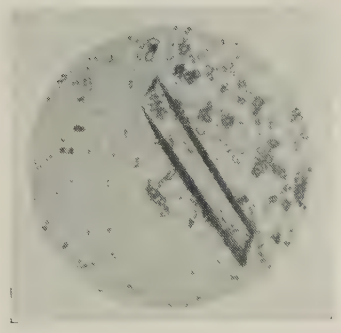

Fig. 3

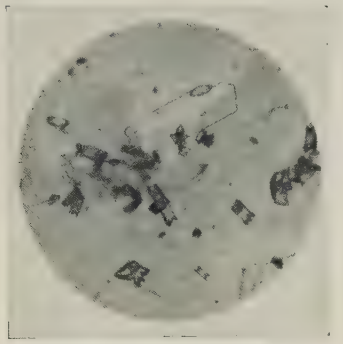

Fig. 4

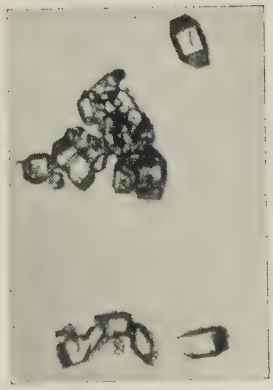

Fig. 5

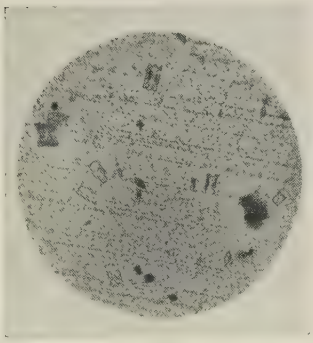

Fig. 6

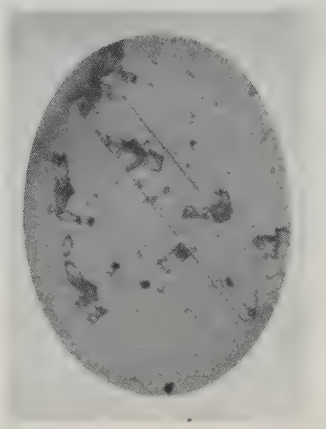

Fig. 7

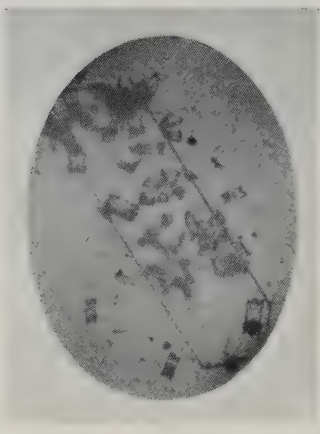

Fig. 8

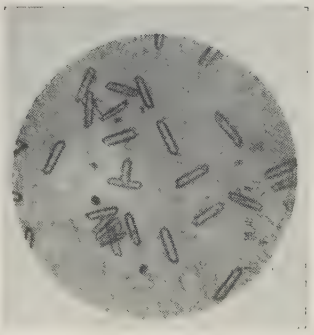

Fig. 9

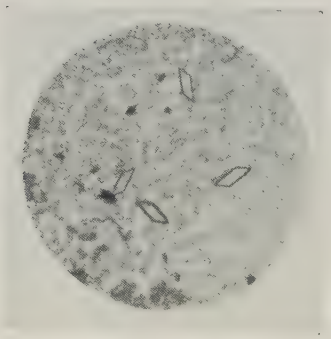

Fig. 10

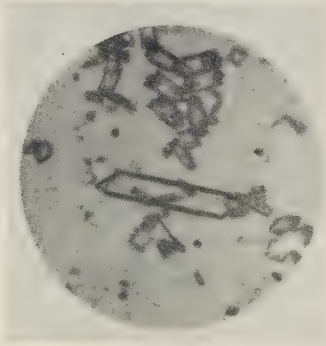

Fig. 11

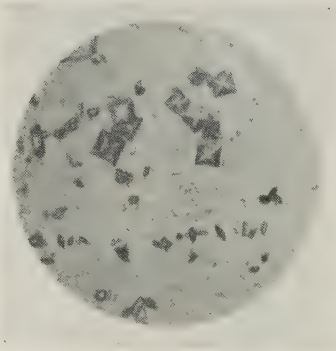

Fig. 12

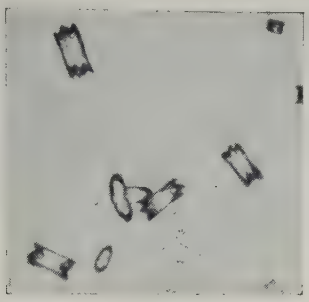

Fig. 13

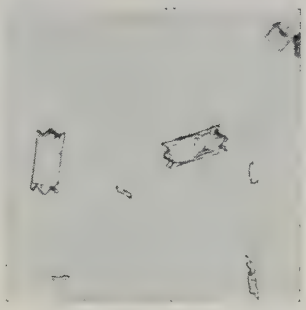

Fig. 14

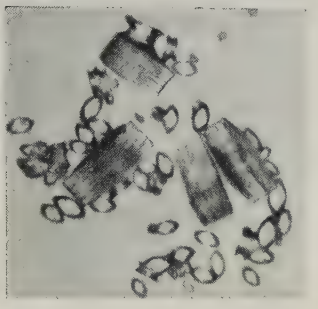

Fig. 15

Fig. 16

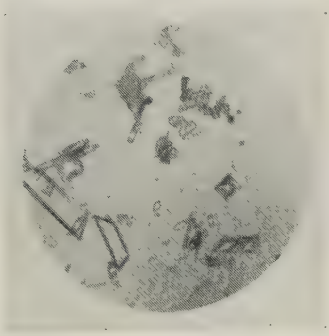

Fig. 17

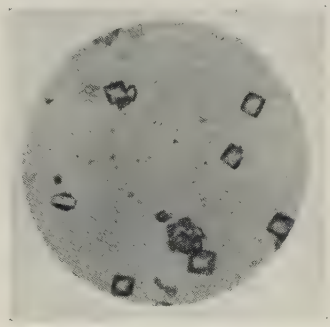

Fig. 18

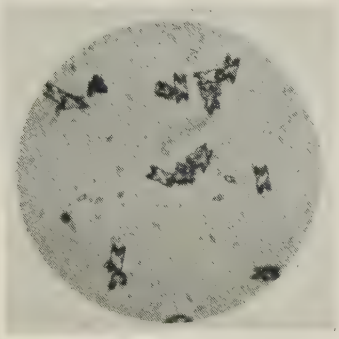

Fig. 19

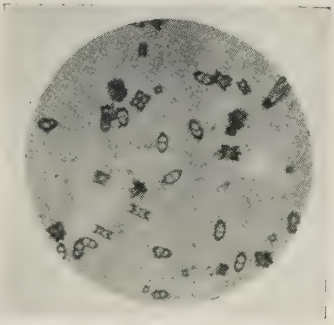

Fig. 20

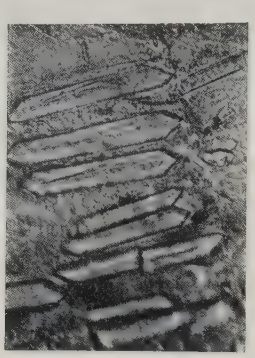

Fig. 21
Raphiden ($CaOx_{monokl.}$) Guajacum officinale.

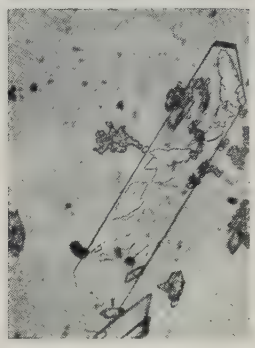

Fig. 22
$CaOx_{trikl.}$ in innerkrystall. Umwandlung → $CaOx_{monokl.}$

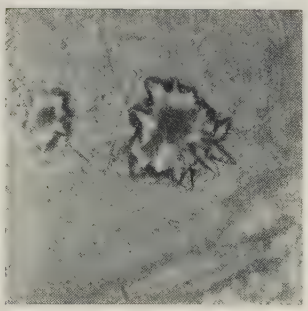

Fig. 23
CaOx-Drusen / Saponaria.

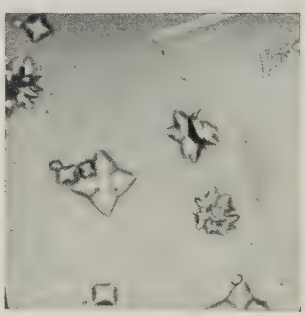

Fig. 24
CaOx-Drusen durch Zusatz von wenig $Zn^{\cdot\cdot}$

Fig. 25
Raphiden aus Orchis (Bündel).

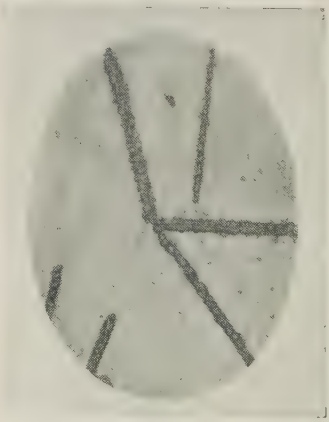

Fig. 26
$CaOx_{monokl.}$ pseudom. / Gips.

dären Umwandlungsprodukten einen Habitus aufdrückt, wie er an primär gebildeten tetragonalen und monoklinen Krystallen jedenfalls unter den hier eingehaltenen Bedingungen nicht beobachtet wird.

8. Die Versuche haben gezeigt, dass unter chemisch sehr einfachen Voraussetzungen eine ziemliche Mannigfaltigkeit von verschiedenen Formen reproduzierbar erhalten wird, dass diese aber doch auf eine begrenzte Zahl deutlich gegeneinander abgesetzter Typen eingeschränkt ist. So hebt sich ein gewissermassen abgeschlossener Formenkreis heraus, der von bestimmten Krystallarten und -formen, Somatoiden und Aggregaten gebildet wird. Da die Glieder dieses Formenkreises fast immer gleichzeitig auftreten, weil die äusseren Bedingungen, unter denen sie sich bilden und ineinander übergehen können, nahe beieinander liegen, erscheint der Formenkreis in seiner Gesamtheit als die eigentliche Bildungsform unter den betrachteten Umständen. Der „Formenkreis" schliesst sich daher als eine weitere Art den sonstigen Arten von Bildungsformen an, die man als disperse Häufungen, krystalline Aggregate, Somatoide usw. unterscheiden kann, stellt also als Ganzes ein Objekt der Betrachtung dar.

9. Für die Beurteilung der pflanzlichen Vorkommen von Calciumoxalat liefern die Versuche einige neue Gesichtspunkte. Beachtenswert ist vor allem die Rolle, die eine instabile Vorform für die Gestaltung der in den Zellen beobachteten Ausscheidungen spielen kann.

Zu den Tafeln.

Die Beobachtung der charakteristischen Einzelheiten wird sehr gefördert durch die Benutzung einer Leselupe!

Tafel I.

Fig. 1: Typische trikline Tafeln aus saurer Lösung neben monoklinen Kryställchen und einzelnen somatoiden Umwandlungsprodukten. — (Leitz 7a. — Mica-Aufnahme, wie alle folgenden, wo nicht anders angegeben.)

Fig. 2 und 3: Dickere trikline Tafel in der Umwandlung zu monoklinen Körperchen.

Fig. 4: Dünne trikline Tafel in Umwandlung neben monoklinen Somatoiden (p_H 4).

Fig. 5: „Rhomboederartige" bzw. isometrische trikline Krystalle. — (Vergr.: ×90.)

Fig. 6: Tetragonale Somatoide aus kleinen triklinen Tafeln in Bicarbonatlösung (p_H 6,2) auf Keimuntergrund.

Tafel II.

Fig. 7 und 8: Grosse, dünne trikline Tafeln in Umwandlung zu monoklinen Somatoiden und tetragonalen Bipyramiden (p_H 5,1).

Fig. 9: Typische „B-platte": kleinere trikline Tafeln auf feinem Keimuntergrund (p_H 6).

Fig. 10: Kleinere trikline Tafeln in eben beginnender Umwandlung, auf gröberem Keimuntergrund (p_H 6).

Fig. 11: Relativ grosse Somatoide („B"), neben einem triklinen Krystall in innerer Umwandlung (p_H 4).

Fig. 12: Umwandlung trikliner Tafeln zu verzerrten tetragonalen Bipyramiden in Agar (p_H 2,6).

Tafel III.

Fig. 13: Monokline Somatoide aus triklinen Täfelchen („A" und „B"), (p_H 5 –2,5). — (Vergr.: ×400.)
Fig. 14: Tetragonale Somatoide aus triklinen Täfelchen in Bicarbonatlösung („D"), (p_H 6). — (Vergr.: ×400.)
Fig. 15: Trikline „rhomboederähnliche" Krystalle — zwischen kleineren monoklinen Somatoiden („A" und „B") — im Vakuum lamellar bzw. faserig aufgespalten. — (Vergr.: ×400.)
Fig. 16: Dünne trikline Tafeln erhitzt. — (Vergr.: ×110.)
Fig. 17: Störungseffekte an triklinen und tetragonalen Krystallen in 5% Zuckerlösung.
Fig. 18: Tetragonale Krystalle, abgerundet durch Gegenwart von Salep-schleim (p_H 5).
Fig. 19: Monokline Kryställchen, gefällt in gelatine-haltiger Flüssigkeit (p_H 5).
Fig. 20: Dasselbe in stärke-haltiger Flüssigkeit.

Tafel IV.

Fig. 21, 22: Raphiden in Eujacum officinale; monoklines Monohydrat. — (Leitz 3);
zum Vergleich: grosse trikline Tafel in innerkrystallischer Umwandlung. — (Leitz 7a).
Fig. 23, 24: Drusen in Saponaria. — (Leitz 3);
zum Vergleich: Drusen durch Zusatz sehr kleiner Mengen $Zn^{\cdot\cdot}$ (p_H 5,1). — (Leitz 7a).
Fig. 25, 26: Raphidenbündel aus Orchis. — (Leitz 3);
zum Vergleich: Pseudomorphosen nach Gipsnadeln, bestehend aus gleich orientierten monoklinen Oxalatkrystallen bzw. -somatoiden.